MESOMERE VINYL-KATIONEN

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

René Spaar
aus Basel

Basel 1969
Gebi-Verlag Basel

MESOMERE VINYL-KATIONEN

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

René Spaar
aus Basel

Basel 1969
Gebi-Verlag Basel

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel auf Antrag der

Herren Professoren

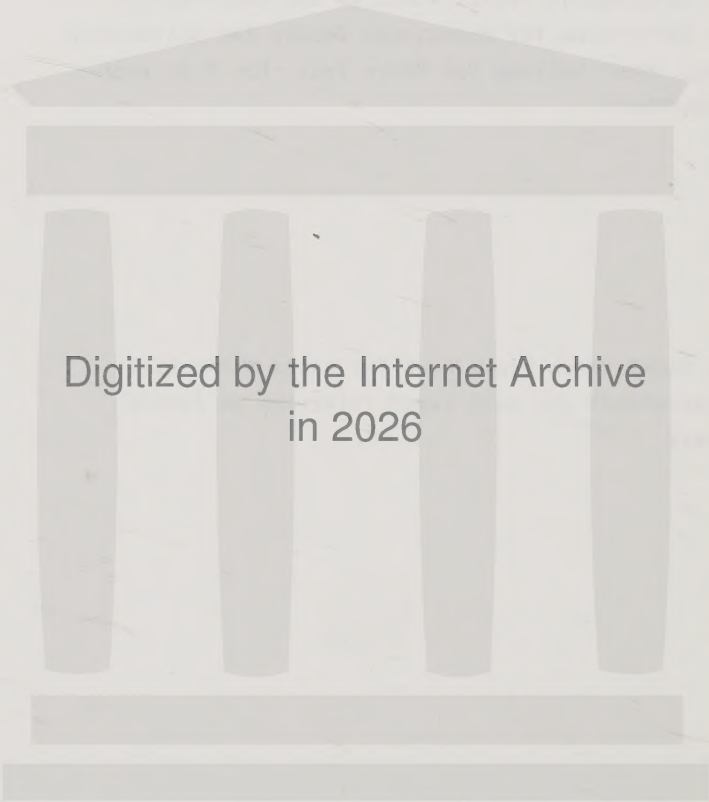
Dr. C.A. Grob
Dr. Ch. Tamm

Basel, den 28. Oktober 1969

Prof. Dr. H. Nüesch
Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde in den Laboratorien des Institutes für Organische Chemie der Universität Basel unter Leitung von Herrn Prof. Dr. C.A. Grob ausgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Grob für seine stete Hilfsbereitschaft und sein reges Interesse an dieser Arbeit.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546026_0049

Meiner Frau in Dankbarkeit gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Problemstellung	16
3.	Synthese der Modellverbindungen	18
4.	Präparative Solvolysen	27
5.	Kinetische Messungen	33
6.	Diskussion der Resultate	38
7.	Experimenteller Teil	44
	7.1. Synthese der Modellverbindungen	46
	7.2. Präparative Solvolysen	54
	7.3. Kinetische Messungen	60
8.	Zusammenfassung	62
9.	Anhang: Computer-Programm	63
10.	Literaturverzeichnis	72
11.	Curriculum Vitae	76

1. E I N L E I T U N G :

Im Gegensatz zu den gut untersuchten Carbenium-Ionen R_3C^+ sind Carbinium-Ionen oder Vinyl-Kationen (1) erst in letzter Zeit bekannt geworden. In diesen befindet sich das kationische Zentrum an einem sp-hybridisierten, d.h. an einem doppelt gebundenen C-Atom.

Vinyl-Kationen (1) bilden sich als Zwischenprodukte bei der elektrophilen Addition an eine Dreifachbindung oder an ein Allen. Sie entstehen auch bei der Dissoziation einer vinylisch gebundenen nukleofugen Gruppe (2)

$$R\text{-}C{\equiv}C\text{-}R' \xrightarrow{H^+} R\text{-}\overset{+}{C}{=}CH\text{-}R' \qquad (1)$$

$$R\text{-}CH{=}C{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} R\text{-}CH{=}\overset{+}{C}\text{-}CH_3 \qquad (1)$$

$$R\text{-}\underset{X}{C}{=}CH\text{-}R' \xrightarrow{-X^-} R\text{-}\overset{+}{C}{=}CH\text{-}R' \qquad (1)$$

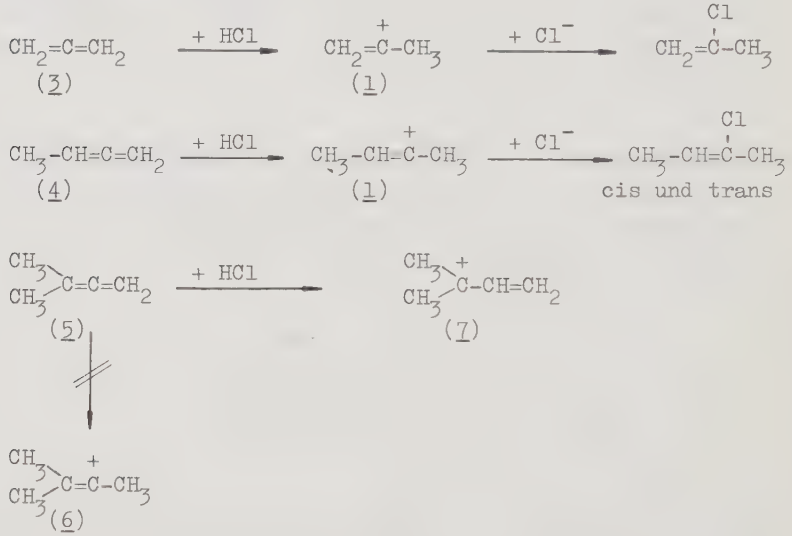
(2)

Im folgenden werden die wichtigsten Arbeiten welche sich mit der intermediären Bildung von Vinyl-Kationen befassen zitiert.

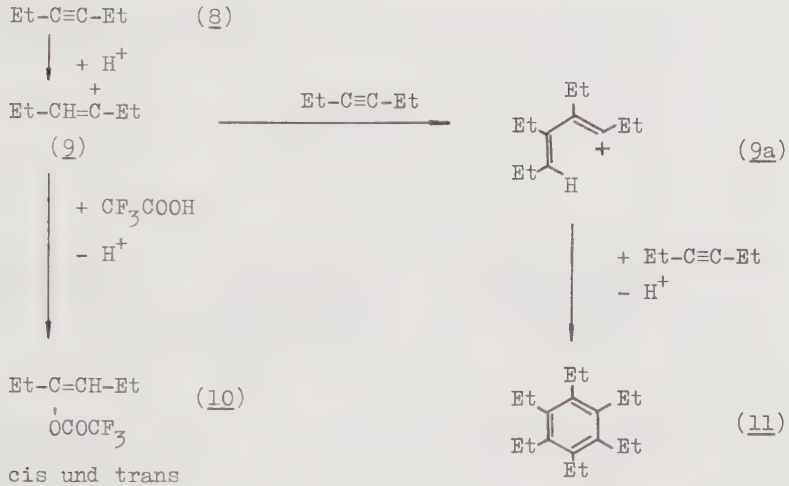
a) Vinyl-Kationen durch elektrophile Additionen:

JACOBS und JOHNSON [1] untersuchten die elektrophile Addition von HCl an Allen (3), 1,2-Butadien (4) und 3-Methyl-1,2-butadien (5). Bei Allen (3) und 1,2-Butadien (4) erfolgte der elektrophile Angriff des Protons an den endständigen

Kohlenstoff der unsubstituierten Doppelbindung, wobei sich ein Vinyl-Kation (1) als Zwischenprodukt bildete. 3-Methyl-1,2-butadien (5) hingegen wurde am mittleren C-Atom protoniert, da das entstehende tertiäre Carbenium-Ion (7) stabiler ist als das entsprechende Vinyl-Kation (6).



Bei der elektrophilen Addition von Trifluoressigsäure an 3-Hexin (8) konnten PETERSON und DUDDEY [2] und [7] das Vinyl-Kation (9) als Zwischenprodukt nachweisen. Das Vinyl-Kation reagierte hauptsächlich mit der Trifluoressigsäure zum cis- und trans-Acetat (10). Bei zunehmender Konzentration des 3-Hexins (8) konnten überdies steigende Mengen Hexaethylbenzol (11) als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Dieses entsteht offensichtlich durch Addition von 9 an 8, wobei sich das Vinyl-Kation (9a) bildet und durch weitere Addition von 8 und Elimination von H^+ zu 11 reagiert.



Bei der mit Schwefelsäure und Essigsäure katalysierten Wasseranlagerung an substituierte Phenylacetylene (12) konnten BOTT, EABORN und WALTON [3] eine Korrelation der RG-Konstanten *) mit den Brown'schen Substituentenkonstanten σ^+ feststellen. Bei Anwendung der YUKAWA-TSUNO-Gleichung [4], $\log k_{rel.} = \rho\left[\sigma + r\left(\sigma^+ - \sigma\right)\right]$, war die Uebereinstimmung noch besser. Der stark negative ρ-Wert von -4,3 weist auf ein kationisches Zwischenprodukt (13) hin.

Bei starker Verdünnung wurden als Reaktionsprodukte die entsprechenden Acetophenone (14) in quantitativer Ausbeute erhalten. Die mässige Ausbeute (ca. 64 %) der Reaktion bei präparativer Anwendung führten die Autoren auf eine Polymerisation zurück. Danach sollte das Vinyl-Kation (13) elektrophil

*) Im folgenden bedeutet RG Reaktionsgeschwindigkeit.

das Phenylacetylen angreifen, und so die kationische Polymerisation einleiten.

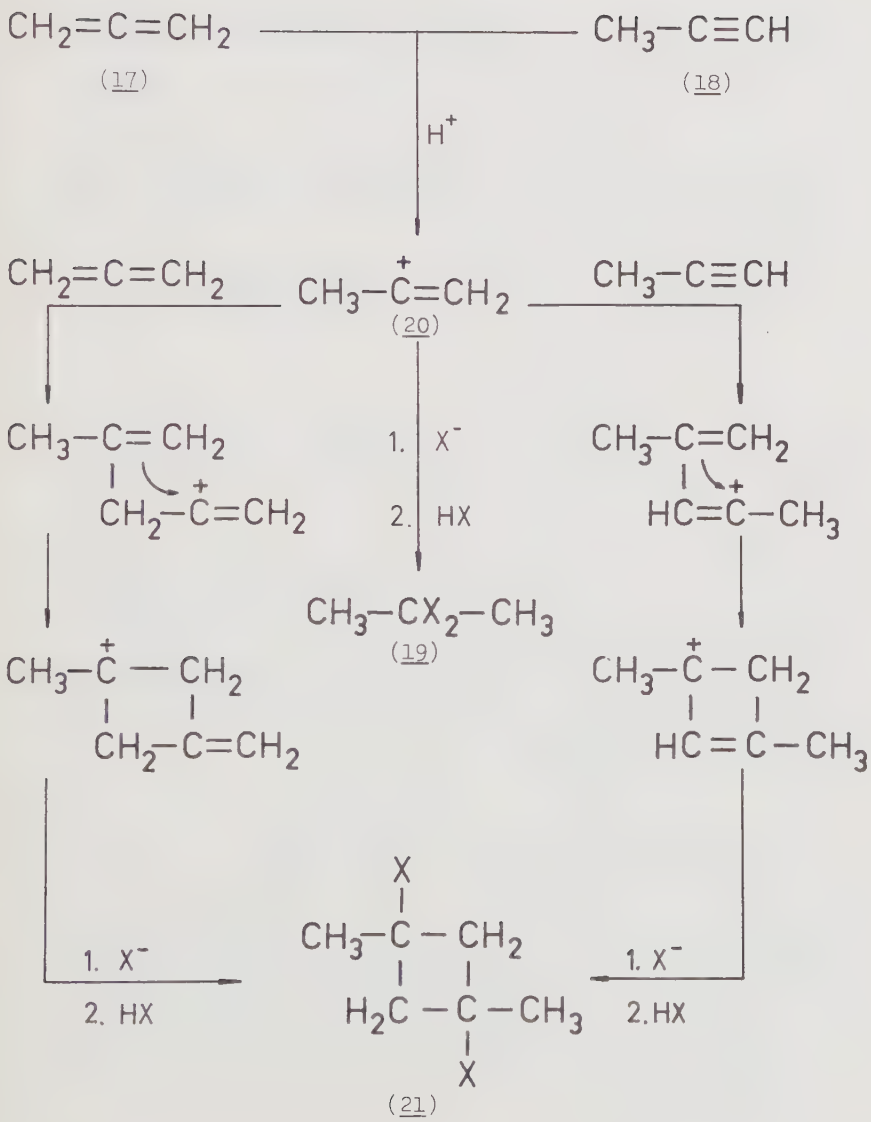
$$\underset{(12)}{X\text{-}Ar\text{-}C{\equiv}CH} \longrightarrow \underset{(13)}{X\text{-}Ar\text{-}\overset{+}{C}{=}CH_2} \longrightarrow \underset{(14)}{X\text{-}Ar\text{-}COCH_3}$$

NOYCE, MATESICH, SCHIAVELLI und PETERSON [5) und 8)] bestimmten mit Hilfe der Brown'schen Substituentenkonstanten die Hammett'sche Reaktionskonstante der säurekatalysierten Wasseranlagerung an substituierte 3-Phenyl-propinsäuren (15).

Die stark negative Reaktionskonstante ρ (-4,79) zeigt einen hohen Grad an positiver Ladung im Uebergangszustand der Bildung des Kations (16) an. Durch Messung der RG-Konstanten in H_2O/H_2SO_4 und in D_2O/D_2SO_4 wurde der Lösungsmittel-Isotopeneffekt bestimmt ($k_H/k_D = 4$). Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit im deuterierten Lösungsmittelgemisch zeigt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine H^+ resp. D^+ Anlagerung ist.

$$\underset{(15)}{p\text{-}R\text{-}Ar\text{-}C{\equiv}C\text{-}COOH} \xrightarrow[H_2O]{H^+} \underset{(16)}{p\text{-}R\text{-}Ar\text{-}\overset{+}{C}{=}CH\text{-}COOH}$$

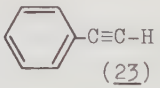
Bei der Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren an Allen (17) oder Methylacetylen (18) fanden GRIESSBAUM, NAEGELE und WANLESS [6)] neben dem normalen Markovnikov-Addukt (19) auch zwei cyclische Produkte, die die Autoren als cis- und trans-1,3-Dihalogen-1,3-dimethylcyclobutan (21) identifizierten. Zur Erklärung des Reaktionsverlaufes nahmen die Autoren ein Vinyl-Kation (20) an, das entweder Allen (17) oder Methylacetylen (18) elektrophil angreift und nach folgendem Schema zu 21 reagiert.


CH2=C=CH2
(17)
CH3–C≡CH
(18)
H+
CH3–C+=CH2
(20)
1. X-
2. HX
CH3–CX2–CH3
(19)
1. X-
2. HX
1. X-
2. HX
(21)

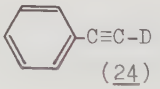
Die säurekatalysierte Wasseranlagerung an substituierte Phenylbenzoylacetylene (22) zeigt nach NOYCE und De BRUIN [9] eine stark negative Reaktionskonstante **ρ** von -4,2. Da die RG-Konstante der Hydratation in deuteriertem Lösungsmittel ungefähr um den Faktor 2 abnahm (k_H/k_D = 2), muss auch bei dieser Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine H^+ - resp. D^+ - Anlagerung sein.

(22)

Im Falle der säurekatalysierten Wasseranlagerung an Phenylacetylen (23) konnten NOYCE und SCHIAVELLI [11] den Lösungsmittel-Isotopeneffekt bestimmen (k_H/k_D = 2,5). Sie konnten auch beweisen, dass die Reaktion der allgemeinen Säurekatalyse unterliegt. Bei Anwendung von Tritium-markiertem Lösungsmittel wurde ein Austausch des Acetylen-Wasserstoffs beobachtet. Die RG-Konstante der Hydratation von Phenylacetylen-d_1 (24) war um 10% kleiner. Die Verlangsamung wurde von den Autoren auf eine Kombination von sekundären Isotopeneffekten zurückgeführt.

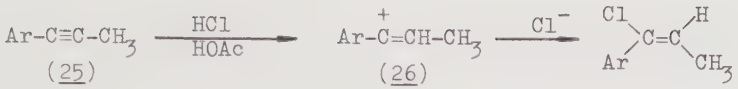


(23)

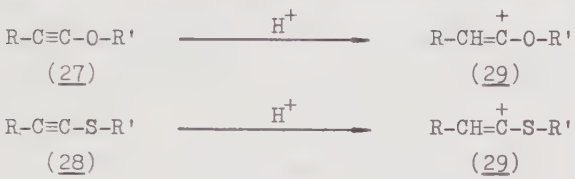


(24)

FAHEY und LEE [10] stellten fest, dass die HCl-Addition an Phenylpropin (25) nach einem bimolekularen Mechanismus über das Vinyl-Kation (26) erfolgt. Da die cis-Addition vorherrschte, muss das Vinyl-Kation (26) als Ionenpaar vorhanden gewesen sein.

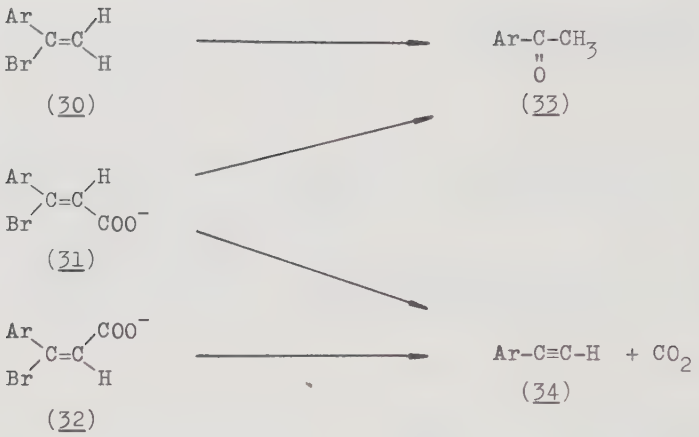


DRENTH und Mitarbeiter [12] untersuchten in zahlreichen Arbeiten die Wasseranlagerung an Alkinyläther (27) und an Alkinylthioäther (28). Mit Hilfe der Taft'schen Substituentenkonstanten σ^+ und von Isotopeneffekten konnte die Existenz von Heteroatomen benachbarten Vinyl-Kationen (29) bewiesen werden.



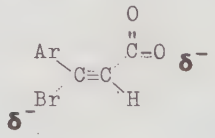
b) Vinyl-Kationen durch Ionisation :

Nach CSAPILLA und GROB [13] verlaufen die Solvolysen von α-Bromstyrol (30) sowie der Anionen von cis- β-Bromzimtsäure (32) und trans- β-Bromzimtsäure (31) in "50%" Aethanol nach dem kinetischen Gesetz erster Ordnung, wobei das cis-Isomere (32) ca. 1000 mal, das trans-Isomere (31) ca. 10 mal schneller als α-Bromstyrol (30) reagierten. Ferner wurde gefunden, dass α-Bromstyrol (30) vorwiegend Acetophenon (33), trans- β-Bromzimtsäure (31), Acetophenon (33) und Phenylacetylen (34), die cis- β-Bromzimtsäure (32) dagegen ausschliesslich Phenylacetylen (34) lieferte.



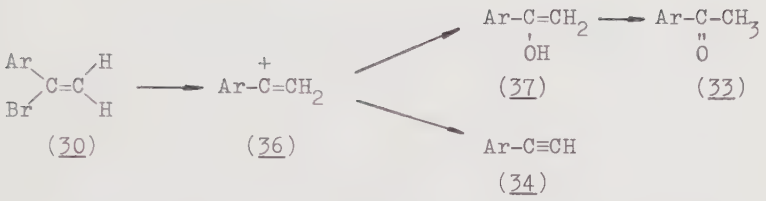
Die Autoren deuteten diese Resultate wie folgt:

1. Cis-**β**-Bromzimtsäure (32)fragmentiert in einem synchronen Einschrittprozess mit dem Uebergangszustand (35). Dieser Mechanismus erklärt die beträchtliche Reaktivitätserhöhung gegenüber **α**-Bromstyrol (30) und die ausschliessliche Bildung von Phenylacetylen (34).



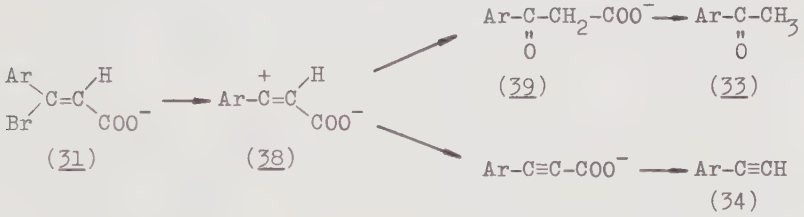
(35)

2. **α**-Bromstyrol (30) liefert in einem Zweischrittprozess zuerst das digonale Vinyl-Kation (36), welches durch Koordination von Wasser in die Enolform (37) des Acetophenons (33) bzw. durch Eliminierung eines Protons in Phenylacetylen (34) übergehen kann. Die beiden Prozesse entsprechen einer unimolekularen Substitution (S_N1) und Eliminierung (E1).



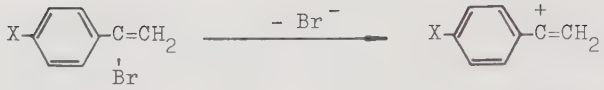
(30) (36) (37) (33) (34)

3. Bei der Solvolyse von trans- **β** -Bromzimtsäure (31) entsteht vermutlich ebenfalls ein digonales Vinyl-Kation, nämlich (38), das durch Koordination von Wasser und Decarboxylierung der Ketosäure (39) zu Acetophenon (33) führt. Decarboxylierung des Kations (38) liefert hingegen Phenylacetylen (34).



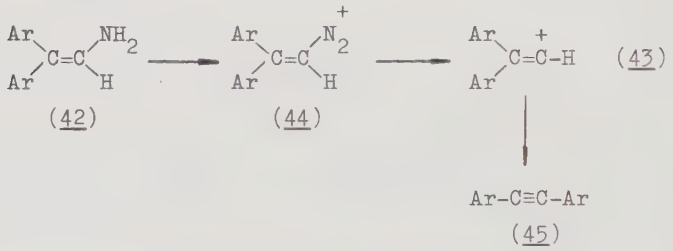
(31) (38) (39) (33) (34)

Bei ihren kinetischen Untersuchungen der Solvolyse von p-substituierten **α**-Bromstyrolen (40) fanden GROB und CSEH [14] eine starke Abhängigkeit der RG-Konstante vom p-Substituenten. Die Reaktion gehorchte dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung und war von der zugesetzten Basenkonzentration unabhängig. Die p-Amino- , p-Methoxy- und p-Acetamino-Derivate reagierten 10^8, 10^4 und 10^3 mal schneller als die p-unsubstituierte Verbindung. Die starke Abhängigkeit der k-Werte von der Grösse des +M-Effektes des p-Substituenten weist auf die intermediäre Existenz eines Vinyl-Kations (41) hin.



(40) (41)

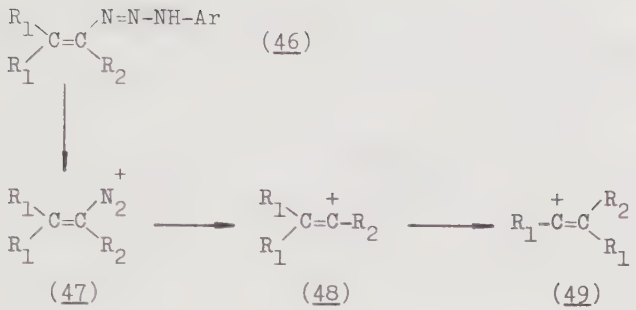
Bei der Nitrosierung von 2,2-Diphenylvinylamin (42) postulierten CURTIN, KAMPMEIER und O'CONNOR [15] das Vinyl-Kation (43) als Zwischenprodukt. Dieses soll sich durch Verlust von Stickstoff aus dem Diazoniumkation (44) bilden und dann durch Umlagerung und anschliessende Protonenabspaltung in Diphenylacetylen (45) übergehen.



(42) (44) (43)

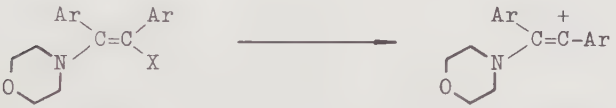
(45)

JONES und MILLER [16] behandelten verschiedene Vinyltriazine (46) mit Säuren, um über das entsprechende Diazoniumkation (47) zum Vinyl-Kation (48) zu gelangen. Dieses lagert sich je nach der Art der Substituenten R_1 und R_2 zum Kation 49 um. Bei R_1= p-Tolyl und R_2= Phenyl, zum Beispiel, erfolgte die Umlagerung zu 20%.



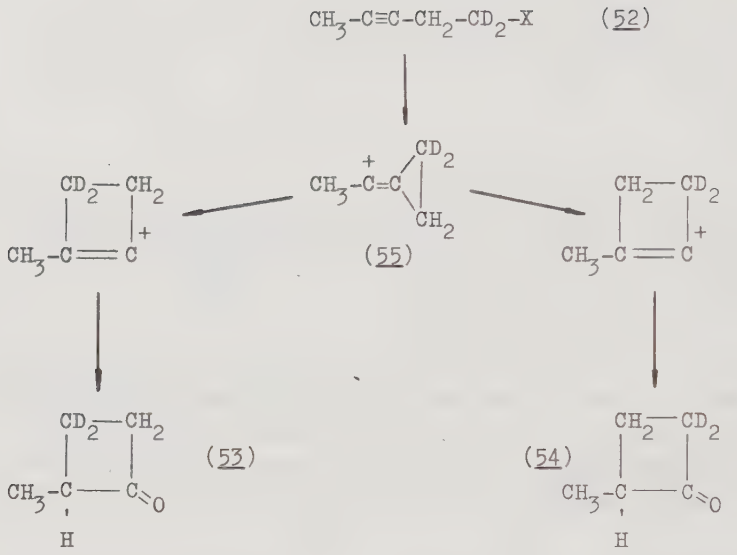
(46) (47) (48) (49)

Vinyl-Kationen wurden auch massenspektrometrisch nachgewiesen. Aus Halogen-enaminen (50) bildet sich nach HUANG und LESSARD [17] jeweils das resonanzstabilisierte Vinyl-Kation (51) mit m/e = 264 als Hauptfragment.

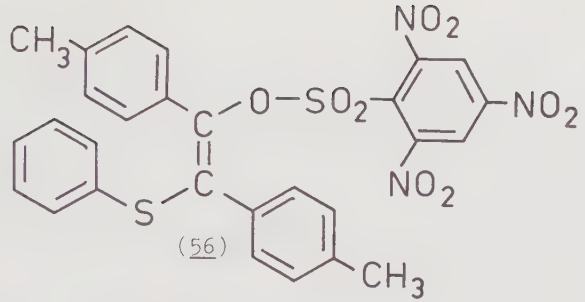


(50) (51)

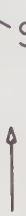
HANACK und VOTT [18] konnten beweisen, dass die Homopropargyl-umlagerung über ein Vinyl-Kation verläuft. Solvolyse von Pentin-3-(d_2)-1-yl-1-m-nitrobenzosulfonat (52) in Trifluor-Essigsäure liefert ein 1:1 Gemisch von 2-Methylcyclobutanon-(d_2)-3 (53) und 2-Methylcyclobutanon-(d_2)-4 (54). Damit ist erwiesen, dass das symmetrische Vinyl-Kation (55) als Zwischenprodukt auftritt und auf den Wegen a und b umlagert.

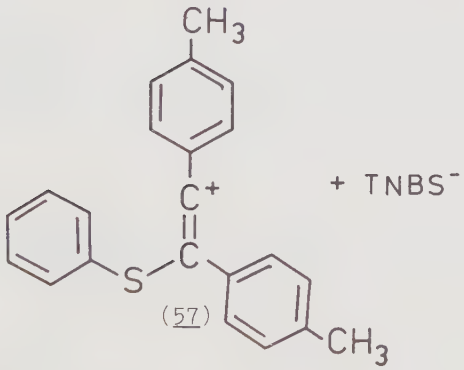


Bei der spontanen und bei der BF_3-katalysierten Zersetzung von 1,2-Diaryl-2-arylthiovinyl-2,4,6-trinitrobenzolsulfonaten (56) konnten MODENA und TONELLATO [19] ein relativ langlebiges Vinyl-Kation (57) nachweisen. Eine Erhöhung der Ionenstärke des Lösungsmittels durch Zugabe von $LiClO_4$ bewirkte eine Vergrösserung der RG-Konstante. Ferner tritt in Gegenwart von LiTNBS (Lithium-2,4,6-trinitrobenzolsulfonat) ein Massenwirkungseffekt auf, indem die RG kleiner wurde. In Anwesenheit von ^{35}S-markiertem LiTNBS wurde bei der Solvolyse während einer Halbwertszeit 18% radioaktiv markierte Säure eingebaut.



(56)

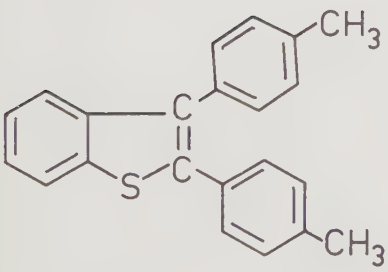


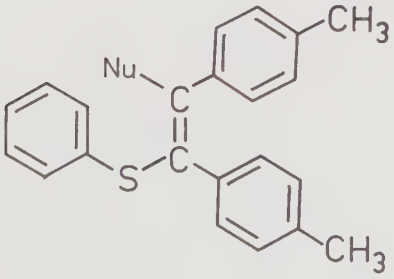


(57)

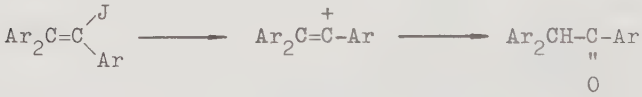
S_E1

S_N1 Nu



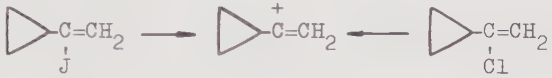


Mehrere Triaryliodaethylene (58) wurden von MILLER und KAUFMANN [20] der Solvolyse in wässerigem Dimethylformamid unterworfen. Die Reaktion, bei welcher sich Jodidionen und Benzhydrylphenylketone (60) bildeten, verlief nach dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Sie wurde durch Zugabe von Nukleophilen nicht beeinflusst, aber durch Jodidionen verlangsamt. Die RG-Konstante wurde durch Substituenten an der α-Phenylgruppe stark beeinflusst, kaum aber durch Substituenten an der β-Phenylgruppe. Ferner wiesen die Autoren eine lineare Korrelation zwischen den relativen RG-Konstanten und den Brown'schen Substituentenkonstanten σ^+ nach. Die Hammett'sche Reaktionskonstante ρ hatte einen stark negativen Wert von -3,6, wie bei der Bildung des Vinyl-Kations (59) zu erwarten ist.



(58) (59) (60)

Eine Cyclopropylgruppe kann ein benachbartes kationisches Zentrum stabilisieren [21]. So konnten bei der Solvolyse von 1-Cyclopropyl-1-iodaethylen (62) SHERROD und BERGMANN [22] das Cyclopropylvinylkation (61) nachweisen. Das gleiche Kation (61) wurde von HANACK und BÄSSLER [23] durch Solvolyse von 1-Chlor-1-cyclopropylaethylen (63) erhalten.



(62) (61) (63)

Durch Solvolyse des Vinyl-trifluormethansulfonats (64) gelang es kürzlich STANG und SUMMERVILLE [24] erstmals ein einfaches, nur durch Alkylgruppen stabilisiertes Vinyl-Kation (65) zu erzeugen.

(64) (65)

2. PROBLEMSTELLUNG:

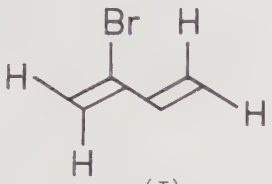
Wie in der oben erwähnten Arbeit von GROB und CSEH [14] über die Solvolyse von α-Bromstyrolen (30) erwähnt wird, sollte eine benachbarte olefinische Doppelbindung eine ähnlich stabilisierende Wirkung auf ein Vinyl-Kation ausüben wie ein Phenylrest. Damit drängte sich die Untersuchung von 2-Brom-1,3-dienen vom Typus (66) auf. In diesem Falle sollten unter solvolytischen Bedingungen mesomere Vinyl-Kationen (67a ⟷ 67b) entstehen.

(30) (66) (67a) (67b)

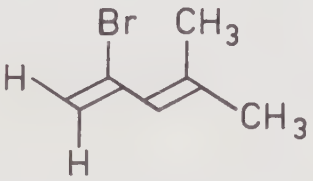
Nachdem in der Literatur keine solvolytische Reaktivität des Bromoprens (I) vermerkt ist, war anzunehmen, dass erst die in 1-, 3- oder 4-Stellung alkylierten Derivate die erforderliche RG aufweisen würden, um im bequem zu erreichenden Temperaturbereich (0° - $150^{\circ}C$) messbar zu sein. Daher wurden die entsprechenden methylsubstituierten 2-Brom-diene (II, III, IV, V, VI, VII) als Modelle gewählt. (Die Formeln der gewählten Modellverbindungen befinden sich auf Seite 17). Die Bestimmung der RG-Konstanten und der Produkte in 80% Aethanol sollte Aufschluss geben über den Einfluss der Zahl und Lage der Substituenten.

Die Durchsicht der Literatur ergab, dass nur wenige 2-Halogen-1,3-diene vom Typus (66) bekannt waren und dass keine allgemeine Herstellungsmethode beschrieben worden ist. Es mussten daher umfangreiche synthetische Vorarbeiten geleistet werden, über welche im folgenden Kapitel berichtet wird.

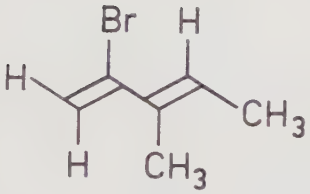
Synthetisierte und untersuchte Modellverbindungen:



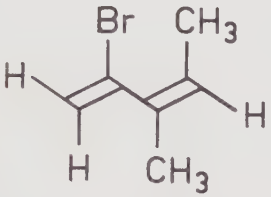
(I)



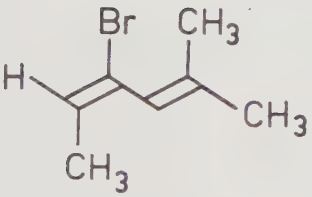
(II)



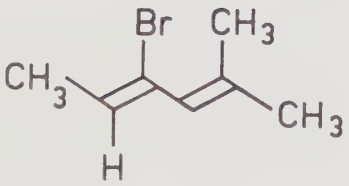
(III)



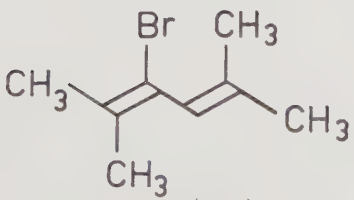
(IV)



(V)



(VI)

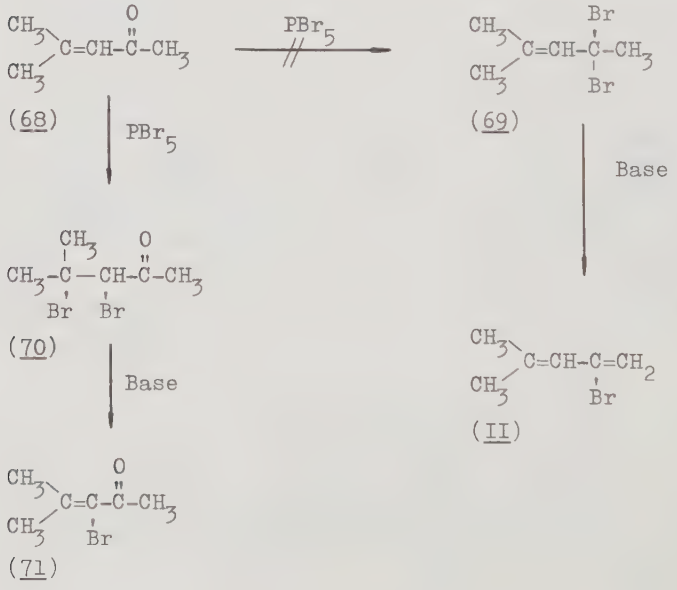


(VII)

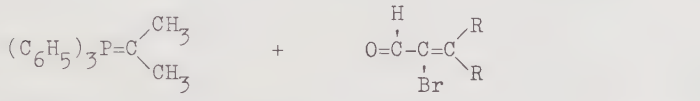
3. SYNTHESE DER MODELLVERBINDUNGEN :

Bromopren (I) (2-Brom-1,3-butadien) wurde in bekannter Weise durch Addition von konzentrierter wässeriger Bromwasserstoffsäure an Vinylacetylen [25] in Gegenwart von Kupfer-1-bromid hergestellt [26].

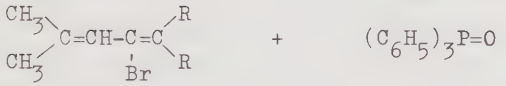
Zur Herstellung des unbekannten 2-Brom-4-methyl-1,3-pentadiens (II) wurde zuerst versucht, Mesityloxid (68) mit Hilfe von Phosphorpentabromid in 4,4-Dibrom-2-methyl-2-penten (69) überzuführen. Aus letzterem sollte durch HBr-Abspaltung das erwünschte Produkt (II) erhältlich sein. Die Reaktion mit PBr_5 ergab jedoch das sehr unstabile Additionsprodukt 3,4-Dibrom-4-methyl-2-pentanon (70), das bei der Behandlung mit Base 3-Brom-4-methyl-3-penten-2-on (71) lieferte.



Eine weitere Möglichkeit bot die Wittig-Schöllkopf-Reaktion, indem Kondensation von Triphenylphosphonium-isopropylid [27] (72) mit den entsprechenden - -ungesättigten -Bromaldehyden (73) zu den Bromodienen II, V, VI und VII führen sollte.



(72) (73) (74) : R = H



(II, V, VI, VII) (75)

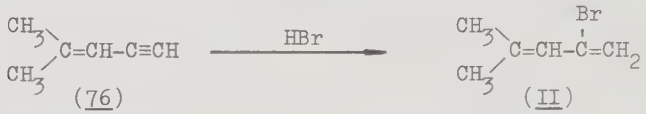
Triphenylphosphonium-isopropylid (72) reagierte aber mit -Bromacrolein (74) sofort zu einem amorphen, braunen Niederschlag, der sich auch bei längerem Kochen nicht mehr veränderte. Die Zusammensetzung dieses Niederschlags wurde nicht aufgeklärt, es konnte aber festgestellt werden, dass er kein Triphenylphosphinoxid (75) enthielt. Die Wittig-Schöllkopf-Reaktion wurde auch in Aether, Tetrahydrofuran und Toluol ohne Erfolg ausgeführt. Der Zusatz von Kalium-tert.-butanolat nach der Niederschlagsbildung [28] konnte die Reaktion ebenfalls nicht in Gang bringen *).

Die Herstellung des 2-Brom-4-methyl-1,3-pentadien (II) gelang schliesslich durch Anlagerung von 63%-iger wässeriger

---

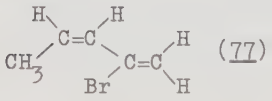
*) Nach SCHLOSSER werden die als Zwischenprodukt auftretenden Betaine durch Lithium-Ionen in ihrer Reaktivität gehindert [28]. Wir danken Herrn Doz. Dr. M. Schlosser für seine Mitwirkung bei diesen Versuchen.

Bromwasserstoffsäure an das bekannte 2-Methyl-2-penten-4-in (76) [30]. Auf diese Weise wurde Verbindung II nach Destillation an der Drehbandkolonne in 69% iger Ausbeute erhalten.



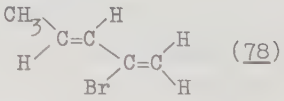
(76) (II)

Das IR-Spektrum der Substanz zeigt die für ein Dien charakteristischen Banden bei 1610 und 1650 cm^{-1}. Die Bande der endständigen Methylengruppe liegt bei 885 cm^{-1}. Im NMR-Spektrum konnten alle Signale der Struktur II zugeordnet werden. Das Absorptionsmaximum im UV-Spektrum liegt bei 227 nm, der molare Extinktionskoeffizient ist relativ niedrig (= 7500) *). Die schwache Extinktion dürfte die Folge der sterischen Wechselwirkung des Brom-Atoms mit der 4-Methylgruppe sein, welche die planare Einstellung der Ebenen der beiden Doppelbindungen stört. Diese Erklärung steht in Einklang mit den von BERTRAND [31] gemessenen UV-Spektren von cis- und trans-2-Brom-1,3-pentadien (77) bzw. (78). Auch hier führt die sterische Wechselwirkung zwischen der 4-Methylgruppe und dem Brom-Atom in der cis-Verbindung (77) zu einer Veringerung des Extinktionskoeffizienten.



(77)

max = 223 nm
= 8000



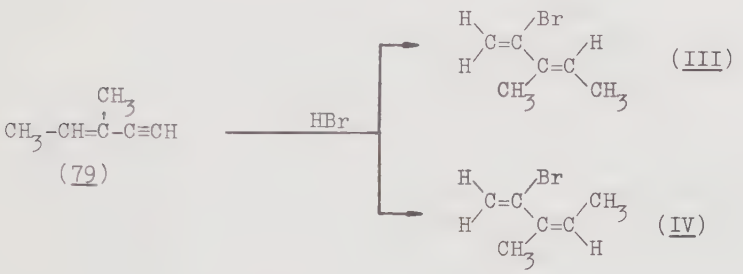
(78)

max = 229 nm
= 16000

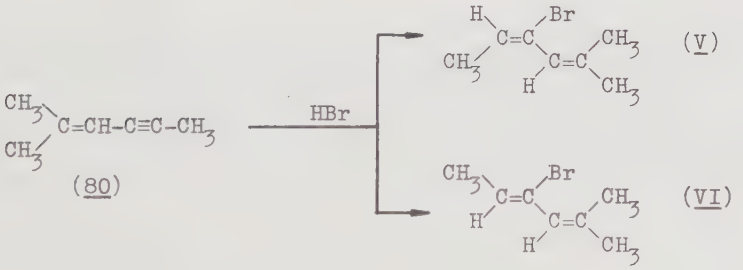
---

*) Trans-Diene zeigen normalerweise einen Extinktionskoeffizienten von 15000 - 20000 [51].

Die bekannten cis- und trans-Formen des 2-Brom-3-methyl-1,3-pentadiens (IV) bzw. (III) wurden nach einer Vorschrift von TRAYNARD [29] durch Addition von 63% iger Bromwasserstoffsäure an 3-Methyl-2-penten-4-in (79) hergestellt.

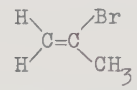


In analoger Weise wurden auch die beiden, in der Literatur noch nicht beschriebenen cis- und trans-Formen des 3-Brom-5-methyl-2,4-hexadiens (V) bzw. (VI) aus 2-Methyl-2-hexen-4-in (80) in 68% iger Ausbeute hergestellt. Die beiden Isomeren, die sich auf Grund des NMR-Spektrums im Verhältnis von etwa 1:1 bildeten, konnten auf einer Benton/SE 52-Säule gaschromatographisch getrennt werden.



Ihre Strukturen folgen aus den NMR- und UV-Spektren. So zeigt das cis zum Brom-Atom stehende vinylische Proton im 2-Brompropen (81) ein Signal, das bei einem um 0,2 ppm tieferen Felde liegt, als das Signal des trans-ständigen Protons [32) und 33)].

$\delta = 5{,}52$
$\delta = 5{,}33$



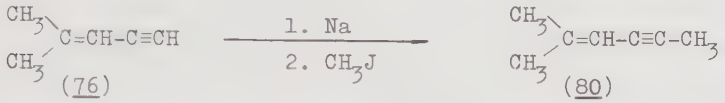
(81)

Im NMR-Spektrum von V erscheint das Quadruplett des in 2-Stellung gebundenen Protons bei $\delta = 5{,}95$ ppm, das Dublett der Methylgruppe am C 1 (trans zu Br) bei $\delta = 1{,}53$ ppm. Beim trans-Isomeren sind die beiden Signale vertauscht, d.h. das Quadruplett des vinylischen Protons am C 2 ist bei $\delta = 5{,}74$ ppm und das Dublett der Methylgruppe bei $\delta = 1{,}80$ ppm.

Diese Zuordnung wird durch die Tatsache bestätigt, dass das UV-Maximum der cis-Verbindung (V) wegen der zusätzlichen Hinderung zwischen der C 1 Methylgruppe und dem Wasserstoff am C 3 bei 208 nm liegt. Das Absorptionsmaximum der trans-Verbindung (VI) liegt bei 215 nm. In beiden Verbindungen ist der molare Extinktionskoeffizient kleiner als erwartet.

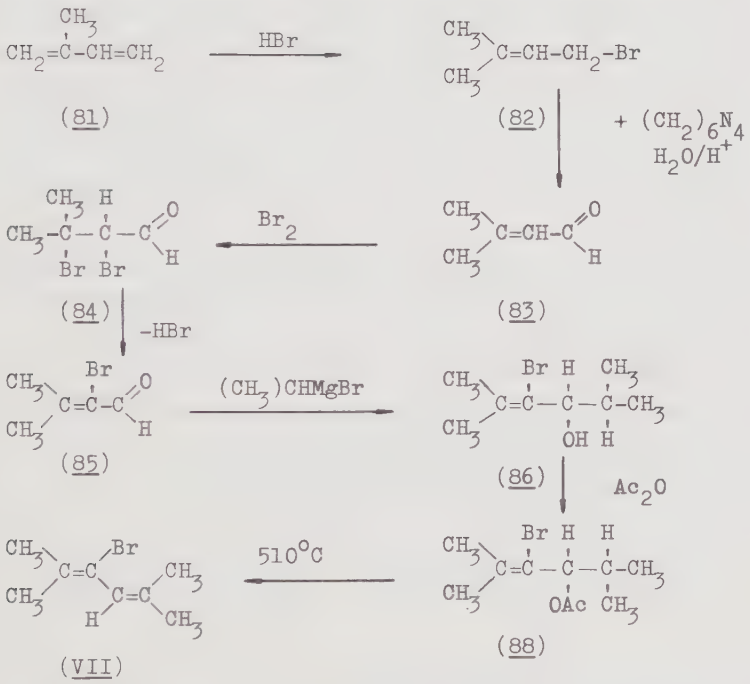
Das zur Herstellung der Verbindungen V und VI benötigte 2-Methyl-2-hexen-4-in (80) wurde nach einem neuen Verfahren aus dem oben erwähnten 2-Methyl-2-penten-4-in (76) hergestellt. Letzteres ergab mit pulverisiertem Natrium in trockenem Tetrahydrofuran das Natriumacetylid, das mit Methyliodid glatt

die gewünschte Verbindung 80 ergab. Die physikalischen Daten dieser Substanz stimmten mit den in der Literatur [34] gefundenen Werten überein.



(76) (80)

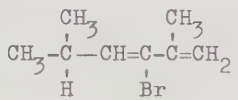
Das noch unbekannte 3-Brom-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (VII) wurde über die folgenden 7 Stufen wie folgt hergestellt:



(81) (82) (83) (84) (85) (86) (88) (VII)

1,4-Addition von Bromwasserstoffsäure in Eisessig an Isopren (81) ergab in 74% iger Ausbeute Dimethylallylbromid (82) [36]. In einer Sommelet-Reaktion mit Hexamethylentetramin entstand daraus β-Methylcrotonaldehyd (83) [37]. Addition von Brom an 83 in Methylenchlorid führte zu α - β -Dibrom- β -methylbutanal (84). Die HBr-Abspaltung erfolgte im gleichen Arbeitsgang mittels Kaliumacetat. Der sehr unstabile, noch unbekannte α -Brom- β -methylcrotonaldehyd (85) konnte durch Wasserdampfdestillation gereinigt werden. Eine getrocknete Lösung des Aldehyds (85) in Diaethylaether reagierte mit Isopropylmagnesiumbromid [35] in 34% iger Ausbeute zu 2,5-Dimethyl-3-brom-2-hexen-4-ol (86). Im IR-Spektrum von (86) ist die OH-Gruppe (3620, 3580, 3460 cm^{-1}) und die geminalen Methylgruppen (1370 und 1390 cm^{-1}) gut identifizierbar. Das NMR-Spektrum zeigt die zwei vinylischen CH_3-Gruppen (1,86 und 1,90 ppm), 2 Dubletts der geminalen CH_3-Gruppen (0,73 und 1,03 ppm) und das Proton der OH-Gruppe, das durch D_2O-Austausch entfernt werden kann.

Versuche, durch Wasserabspaltung aus dem Alkohol (86) zum Bromodien VII zu gelangen, führten stattdessen zum isomeren 3-Brom-2,5-dimethyl-1,3-hexadien (87) *).



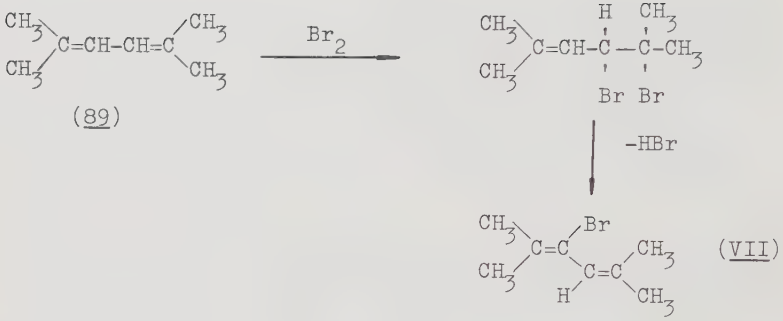
(87)

*) Folgende Wasserabspaltungsmethoden wurden untersucht: Essigsäureanhydrid/Toluolsulfonsäure, Al_2O_3/Pyridin in Benzol, Trockene Dest. über Oxalsäure, $POCl_3$/Pyridin, reines $SOCl_2$, $SOCl_2$ in CH_2Cl_2, $SOCl_2$/Pyridin, Ueberführung des Alkohols mittels PBr_3 in das Bromid und anschliessende HBr-Abspaltung mit 1,5-Diazabicyclo-[4.3.0.]-nonen-5.

Das UV-Spektrum dieser Verbindung (87) zeigt eine starke Absorption bei 226 nm (ε = 17000, λ_{max}^{ber} = 229 nm). Im IR-Spektrum sind die geminalen Methylgruppen bei 1380 cm^{-1} und die endständige Methylengruppe bei 900 cm^{-1} charakteristisch. Das NMR-Spektrum stimmt mit der postulierten Struktur überein.

Behandlung des Alkohols 86 mit Essigsäureanhydrid führte zu 3-Brom-2,5-dimethyl-4-acetoxy-2-hexen (88), dessen Pyrolyse bei 470°C in nur 7% iger Ausbeute 3-Brom-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (VII) ergab. Trotzdem diese Reaktion eine cis-Eliminierung darstellt, wurden 26% des umgelagerten Isomeren (87) gefunden. Anwendung der milderen CHUGAEV-Methode führte ausschliesslich zum Isomeren (87).

Es gelang schliesslich, 3-Brom-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (VII) auf einem bequemeren Weg herzustellen. 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (89) wurde vorsichtig in Pentan bromiert und sofort mit Kalium-tert.-butanolat behandelt. Aus dem Reaktionsgemisch konnte durch fraktionierte Destillation 19% des Bromodiens (VII) isoliert werden. Im NMR-Spektrum erkennt man nahe beieinander die 4 vinylischen CH_3-Gruppen bei 1,60, 1,67, 1,77 und 1,88 ppm. Das vinylische Proton erscheint als schwach aufgespaltenes Multiplett bei 5,68 ppm. Das Absorptionsmaximum des UV-Spektrums liegt wegen der sterischen Hinderung bei 210 nm.



(89)

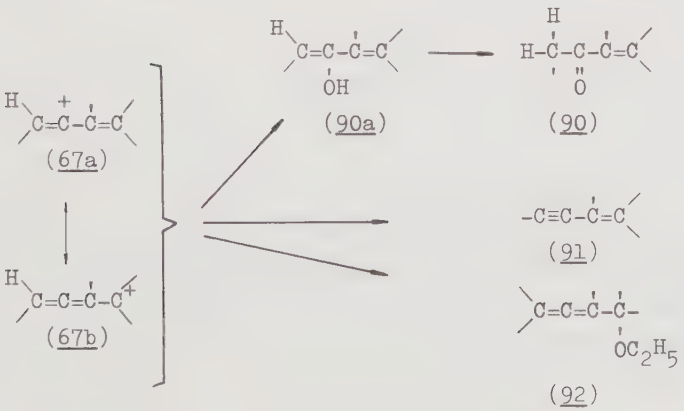
(VII)

4. P R A E P A R A T I V E S O L V O L Y S E N :

Die Modellverbindungen wurden in etwa 0,1 molarer Lösung in 80% igem Aethanol unter Zusatz von 1,2 Aequivalenten Triaethylamin während 8 Halbwertszeiten solvolysiert. Wird die entstehende Bromwasserstoffsäure nicht durch Base abgefangen, so kann sie Sekundärreaktionen eingehen oder auslösen. Die Substanzen II, V, VI und VII wurden bei 100°C, die Verbindungen III und IV bei 150°C solvolysiert.

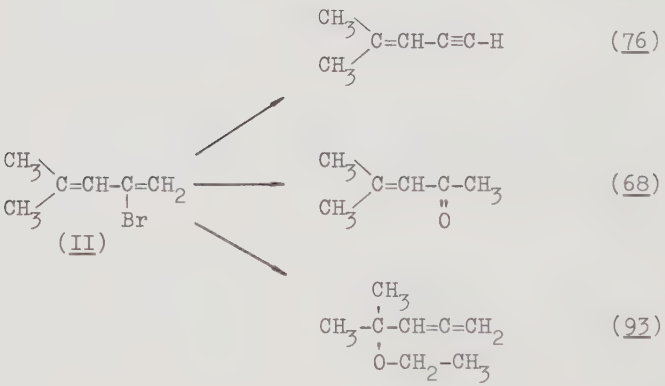
Ausser bei den Modellsubstanzen I und VII bildeten sich über das mesomere Kation (67a ⟷ 67b) immer 3 Produkte, nämlich:

Ein - -ungesättigtes Keton (90) durch Koordination von Wasser an C 2 und anschliessende Ketonisierung,
ein En-in (91) durch Proton-Elimination sowie
ein Allenäther (92) durch Koordination von Alkohol an C 4.



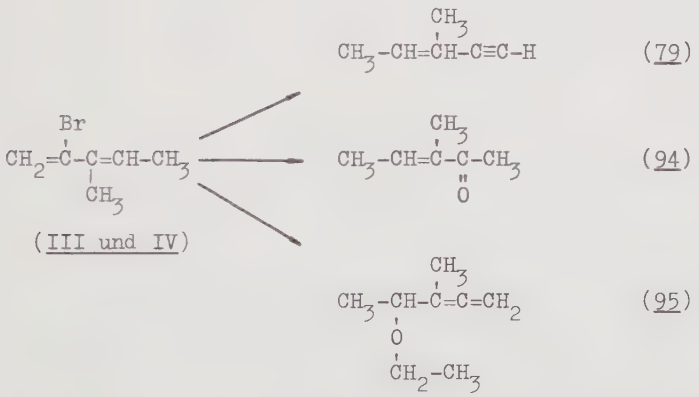
Verlängerung der Reaktionsdauer sowie die Anwendung von $CaCO_3$ als Base verringert die Ausbeute an Allenäther (92) zugunsten des Ketons (90). Diese Folgereaktion setzt die Aussagekraft der in Tabelle 1 zusammengefassten Produktanteile herab.

Die Identität der Ketone (90) und der En-ine (91) wurde durch spektroskopischen Vergleich der isolierten Substanzen mit authentischen bewiesen. Die quantitative Zusammensetzung des Reaktionsgemisches wurde gaschromatographisch bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 1 (Seite 32) zusammengefasst.



Während Bromopren (I) unter den Solvolysenbedingungen polymerisiert, reagierte 2-Brom-4-methyl-1,3-pentadien (II) zu 2-Methyl-2-penten-4-in (76), Mesityloxid (68) und 4-Aethoxy-4-methyl-1,2-pentadien (93).

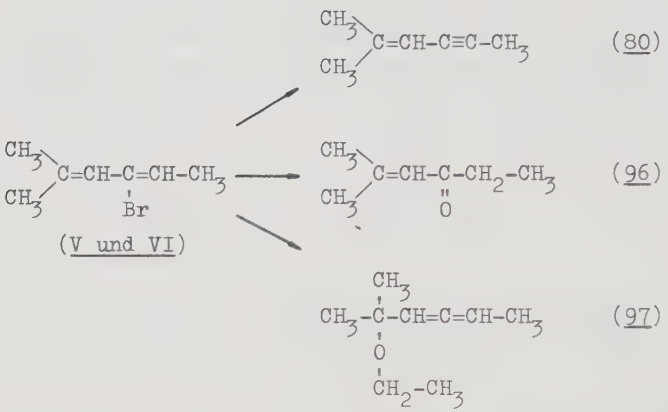
Im IR-Spektrum von 93 ist bei 1950 cm^{-1} die für Allen charakteristische Streckschwingungsbande vorhanden. Die Anwesenheit von geminalen Methylgruppen wird durch die Aufspaltung der 1380 cm^{-1} Bande bestätigt. Im NMR-Spektrum ist die O-Aethylgruppe wegen ihrer typischen Aufspaltung gut erkennbar. Der kleine Unterschied in der chemischen Verschiebung der endständigen Allenprotonen und dem mittelständigen Allenproton führt zu einer typischen A_2B - Aufspaltung *).



Bei der Solvolyse der cis- und trans-Form von 2-Brom-3-methyl-1,3-pentadien (IV) bzw. (III) bildete sich 3-Methyl-2-penten-4-in (79), 3-Methyl-3-penten-2-on (94) und Aethoxy-3-methyl-1,2-pentadien (95). Das zum Vergleich benötigte Keton (94) wurde nach dem Verfahren von HINKEL [38] durch HCl-katalysierte Kondensation von Methylaethylketon und Acetaldehyd dargestellt. Der Allenäther (95) zeigt im IR-Spektrum die Allen-Streckschwingungsbande bei 1961 cm^{-1}. Im NMR-Spektrum befinden sich

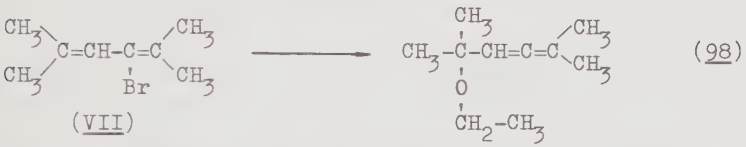
*) Vgl. Suhr [32] S. 59.

die typischen Signale der O-Aethyl-Gruppe. Die CH_3-C-H - Gruppierung kann dank ihrer einfachen Aufspaltung gut identifiziert werden.



Zur präparativen Solvolyse von cis-(V) und trans-3-Brom-5-methyl-2,4-hexadien (VI) wurde das durch Synthese erhaltene 1 : 1 Isomerengemisch eingesetzt. Aus dem Reaktionsgemisch konnten folgende Substanzen isoliert werden: 2-Methyl-2-hexen-4-in (80), 2-Methyl-2-hexen-4-on (96) und 5-Aethoxy-5-methyl-2,3-hexadien (97). Zum Vergleich wurde das Keton (96) nach dem Verfahren von COLONGE und MOSTAFAVI [39] aus Isobutylen und Propionsäurechlorid hergestellt. Wegen der erhöhten Symmetrie des Allens (97) ist die Streckschwingungsbande bei 1958 cm^{-1} nur schwach. Aus dem NMR-Spektrum ist ersichtlich, dass das durch Gaschromatographie nicht mehr trennbare Gemisch aus 2 Isomeren besteht. Anstelle des erwarteten Dubletts für die endständige, vinylisch gebundene

Methylgruppe ($=C\begin{smallmatrix}CH_3\\H\end{smallmatrix}$) erscheinen 2 Dubletts (J = 6,5 cps) von gleicher Intensität, was beweist, dass die geometrische Anordnung dieser Gruppierung bei der Solvolyse erhalten bleibt. Die typische Aufspaltung der O-Aethyl-Gruppe ist auch in diesem Spektrum erkennbar. Die Allenprotonen erscheinen als Multiplett, bestehend aus einem Quadruplett (J = 6,5 cps) und einem Dublett.

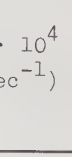
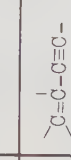
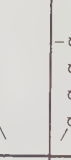
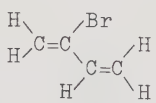
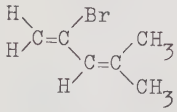
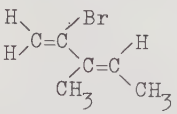
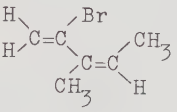
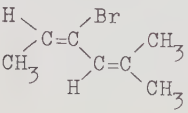
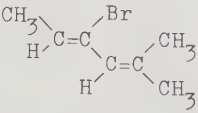
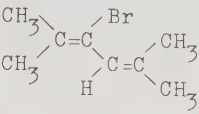


(VII) (98)

Bei der Solvolyse von 3-Brom-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (VII) entsteht nur ein einziges Produkt, nämlich 5-Aethoxy-2,5-dimethyl-2,3-hexadien (98). Die schwache Bande bei 1960 cm^{-1} im IR-Spektrum beweist das Vorhandensein einer Allengruppierung. Die geminalen Methylgruppen zeigen sich durch die Aufspaltung der 1380 cm^{-1} Bande an. Im NMR-Spektrum sind die $-O-C-CH_3-$ und die vinylischen Methylgruppen gut unterscheidbar. Das typische Bild der O-Aethylgruppen ist vorhanden. Das Allen-Proton erscheint als ein durch Fernkopplung aufgespaltenes Multiplett.

Tabelle 1 :

Reaktionsprodukte in % der Solvolyse der Bromodiene I bis VII.

	Temp. (°C)	$k \cdot 10^4$ (sec^{-1})			
 (I)	150	$4,8 \cdot 10^{-4}$	-	-	-
 (II)	100	8,29	29	16	55
 (III)	150	0,0155	20	25	55
 (IV)	150	0,0308	16	21	63
 (V)	100	11,1	24	23	53
 (VI)	100	4,61	19	28	53
 (VII)	100	11,8	-	-	100

5. KINETISCHE MESSUNGEN:

Bei der Solvolyse der Modellsubstanzen in 80% igem Aethanol [42] in Gegenwart von Triaethylamin entstehen neben Neutralkörpern, die die Leitfähigkeit der Lösung nicht beeinflussen, Ammonium- und Bromidionen, wodurch eine Leitfähigkeitsänderung hervorgerufen wird. Sofern die Ionenkonzentration genügend klein ist, ist diese direkt proportional der Leitfähigkeit einer Lösung [40].

Die Aenderung der Produktkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit wurde daher bei den Modellverbindungen II, V, VI und VII durch automatische, kontinuierliche Registrierung der Leitfähigkeit der thermostatisierten Solvolysenlösung gemessen. Aus der zeitlichen Aenderung der Leitfähigkeitswerte wurden nach der Methode von ROSEVEAR [41] mittels eines Computer-Programms *) die RG-Konstanten erster Ordnung berechnet. Jede Messung wurde mindestens zweimal durchgeführt und durch Kontrollmessungen nachgewiesen, dass die untersuchten Reaktionen tatsächlich unabhängig von der Basenkonzentration waren.

Die RG-Konstanten der weniger reaktionsfähigen Modellsubstanzen I, III und IV wurden durch potentiometrische Titration der entstandenen Bromid-Ionen bestimmt. Die RG-Konstante von Bromopren wurde aus den Anfangswerten approximativ berechnet.

---

*) Siehe Anhang Seite 63

Die RG-Konstanten wurden meist bei drei Temperaturen gemessen, mittels der Arrhenius-Gleichung nach der Gauss'schen Methode der kleinsten Fehlerquadrate [43] die Aktivierungsenergie $E^{\neq}$, und der Stossfaktor A berechnet. Aus diesen Werten wurde mittels der Arrhenius-Gleichung die RG-Konstante auf bestimmte Temperaturen extrapoliert. Für die Berechnung der Aktivierungsentropie $S^{\neq}$ wurde eine Formel von STREITWIESER [44] benutzt, die direkt aus der Theorie der absoluten RG [45] folgt. Die Berechnungen wurden mit einem eigenen Programm auf einer IBM 1620 des Rechenzentrums der Stadt Basel durchgeführt *). Einige Berechnungen wurden auch auf dem IBM 360/40 Grosscomputer der Firma IBM Basel ausgeführt.

Auf eine Angabe des Variationskoeffizienten (prozentuale Standardabweichung) der angegebenen Mittelwerte der Einzelmessungen ist verzichtet worden, da die Anzahl der kinetischen Messungen pro untersuchte Verbindung für eine derartige Fehlerrechnung zu klein ist. Die maximal möglichen Abweichungen wurden nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz von Gauss [43] berechnet. Fehler, die durch Schwankung der Temperatur und der Konzentration des Lösungsmittels verursacht werden, sind in diesen Berechnungen nicht enthalten.

Nach diesen Berechnungen ist der relative Fehler bei den konduktometrischen Messungen in der Druckzelle etwa 4%, bei dem potentiometrischen Messverfahren etwa 5%.

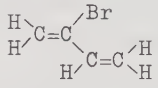
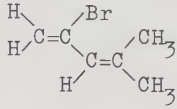
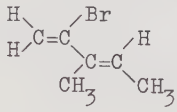
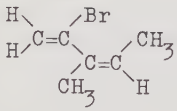
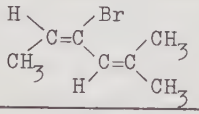
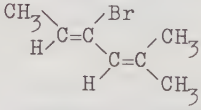
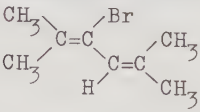
---

*) Siehe Anhang Seite 63

Die Ergebnisse der kinetischen Messungen sind in Tabelle 2 und 3 zusammengefasst. Die folgenden Tabellen enthalten ausser den Messwerten der Verbindungen I, II, III, IV, V, VI und VII, die RG-Konstante der Verbindung II in 50% igem Aethanol.

Da zwischen den UV-Spektren und den RG-Konstanten ein Zusammenhang besteht (s. Diskussion), befinden sich in der Tabelle 3 auch die Absorptionsmaxima (λ_{max}^{EtOH}) und die molaren Extinktionskoeffizienten (ε).

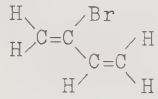
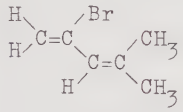
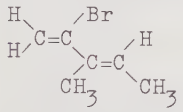
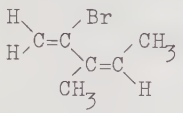
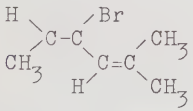
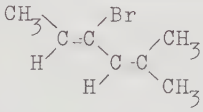
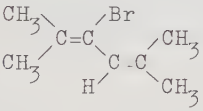
Tabelle 2 : RG-Konstante erster Ordnung in 80-Vol.% Aethanol c = ca. 10^{-3}M, in Gegenwart von 1,2 Molaequivalenten Triaethylamin.

	Temp. (°C)	k (sec^{-1})	$E^{\neq}$ Kcal/Mol	$S^{\neq}$ cal/Mol·Grad
 (I)	150	$1,5 \cdot 10^{-6}$ a)		
	100	$4,8 \cdot 10^{-8}$ a)		
 (II)	90	$3,25 \cdot 10^{-4}$		
	100	$8,29 \cdot 10^{-4}$	24,0	-10,9
	110	$1,84 \cdot 10^{-3}$		
 (III)	130	$2,30 \cdot 10^{-5}$		
	140	$4,95 \cdot 10^{-5}$		
	150	$1,11 \cdot 10^{-4}$		
	100	$1,55 \cdot 10^{-6}$ b)	26,6	-16,2
 (IV)	130	$4,05 \cdot 10^{-5}$		
	140	$9,17 \cdot 10^{-5}$		
	150	$1,83 \cdot 10^{-4}$		
	100	$3,08 \cdot 10^{-6}$ b)	25,6	-17,6
 (V)	90	$4,64 \cdot 10^{-4}$		
	100	$1,11 \cdot 10^{-3}$	23,3	-12,1
	110	$2,50 \cdot 10^{-3}$		
 (VI)	90	$1,77 \cdot 10^{-4}$		
	100	$4,61 \cdot 10^{-4}$	24,9	-9,6
	110	$1,07 \cdot 10^{-3}$		
 (VII)	80	$1,45 \cdot 10^{-4}$		
	90	$4,66 \cdot 10^{-4}$		
	100	$1,18 \cdot 10^{-3}$	24,1	-9,8
	110	$2,66 \cdot 10^{-3}$		
(II) in 50% igem Aethanol	70	$3,66 \cdot 10^{-3}$		
	100	$1,76 \cdot 10^{-2}$ a)		

a) Geschätzte Werte

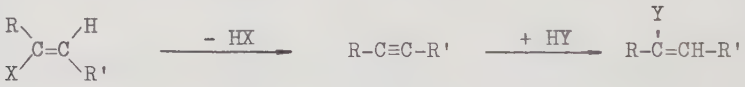
b) Extrapolierte Werte

Tabelle 3 : Relative RG-Konstanten und UV-Absorption der Bromodiene I bis VII.

	k_{rel}	λ_{max}^{ber} (nm)	λ_{max} (nm)	ε
 (I)	0,031	219	219	
 (II)	535	229	227	7500
 (III)	1	229	229	17000
 (IV)	2,0	229	195	8100
 (V)	715	234	208	8400
 (VI)	298	234	215	7660
 (VII)	762	239	210	13000

6. D I S K U S S I O N D E R R E S U L T A T E :

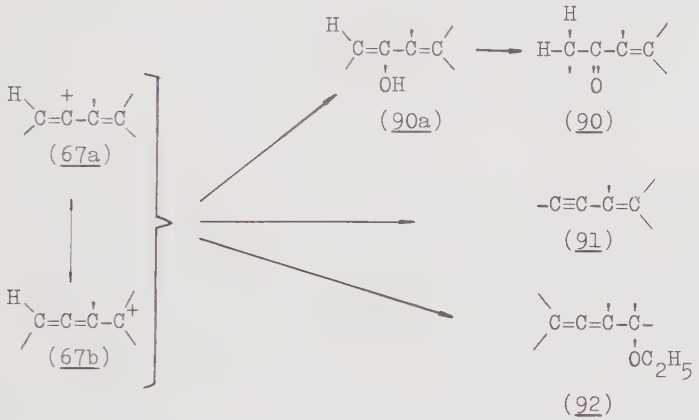
Mit Ausnahme der äusserst reaktionsträgen Substanz I (Bromopren) reagieren alle untersuchten Verbindungen nach einem unimolekularen Mechanismus. Ferner wird die RG-Konstante durch Triaethylamin nicht beeinflusst. Somit kann ein Eliminierungs-Additions-Mechanismus gemäss c) ausgeschlossen werden. Die Substanz VII, deren Reaktivität mit denen der Substanzen II, V und VI vergleichbar ist, könnte, da sie kein **β**-H-Atom besitzt, nach diesem Mechanismus nicht reagieren.

c) 

Die Werte von k_{rel} in der Tabelle 3 lassen aber einen enormen Einfluss der geminalen Methylgruppen am C-4 auf die RG-Konstanten erkennen, indem einerseits Verbindungen mit solchen Substituenten (II, V, VI, VII) etwa 300 - 1000 mal schneller reagieren als diejenigen mit nur einer Methyl-Gruppe (III, IV) und Bromopren (I) andererseits beinahe unmessbar langsam solvolysiert wird.

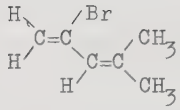
Diese Befunde sprechen für den eingangs erwähnten Zweischritt-mechanismus vom S_N1 - E 1 - Typus, bei welchem das Bromodien (66) im RG-bestimmenden Schritt unter Bildung eines digonalen, mesomeren Vinyl-Kations (67a ⟷ 67b) ionisiert wird und letzteres rasch durch Wasseranlagerung in das Enol (90a) bzw. das entsprechende **α - β** -ungesättigte Keton (90), durch

Protonenverlust in ein "En-in" (91), oder aber durch Anlagerung von Aethanol zum entsprechenen Allenaether (92) übergeht.



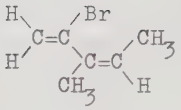
Die bemerkenswerte Reaktivität der gewählten Verbindungen ist auf folgende 2 Umstände zurückzuführen:

1. Das entstehende Vinyl-Kation (67a ⟷ 67b) kann seine positive Ladung durch Mesomerie delokalisieren. Dieser Effekt wirkt sich bei den Verbindungen II, V, VI und VII besonders stark aus, da die mesomere Grenzform (67b) ein tertiäres Carbeniumion darstellt. Die Anwesenheit von geminalen Methylgruppen am C-4 des Butadien-Systems bewirkt, wie der Vergleich der beiden Verbindungen II und IV zeigt, eine Erhöhung der RG-Konstante um etwa den Faktor 260. Da C-1 - Methylgruppen auf die Mesomerie (67a ⟷ 67b) keinen Einfluss ausüben können, wird die RG-Konstante von ihnen nicht stark beeinflusst.



(II)

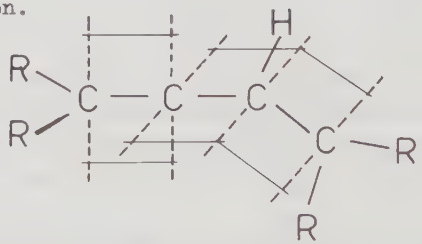
$k^{100^{\circ}} = 8{,}29 \cdot 10^{-4}$



(IV)

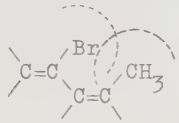
$k^{100^{\circ}} = 3{,}08 \cdot 10^{-6}$

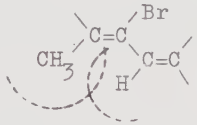
2. Um eine maximale Ueberlappung der an der Delokalisierung der positiven Ladung beteiligten Orbitale zu erreichen, sollten die Ebenen der beiden Doppelbindungen möglichst senkrecht zueinander stehen, denn nur dann überlappt das -Orbital der C-3 - C-4 - Doppelbindung mit dem sich bildenden p-Orbital am C-2. Zudem wird die Energie des Grundzustandes durch die unplanare Anordnung etwas erhöht, so dass die für die RG-Konstante massgebende Aktivierungsenergie kleiner wird. Die folgende Figur zeigt die Anordnung der π-Orbitale (gestrichelt) im mesomeren Vinyl-Kation.



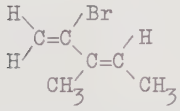
Dass bei den Verbindungen II, IV, V, VI und VII die planare Einstellung behindert ist, zeigen die gegenüber den berechneten Werten nach kleineren Wellenlängen verschobenen Absorptionsmaxima und die durchwegs zu kleinen Extinktionskoeffizienten der UV-Spektren (s. Tabelle 3, Seite 37).

Für die Abweichung von der Koplanarität ist in den Verbindungen II, IV, V, VI und VII die sterische Hinderung zwischen der C-4 - Methylgruppe und dem Brom-Atom, und im Falle der Bromodiene IV, V und VII die zusätzliche Wechselwirkung zwischen der C-1 - Methylgruppe und dem C-3 - H-Atom verantwortlich.



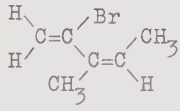


Diese Hinderung der Koplanarität erhöht die RG-Konstante um etwa den Faktor 2, wie der Vergleich der beiden Substanzen III und IV zeigt.



(III)

$k^{150^\circ} = 1{,}11 \cdot 10^{-4}$



(IV)

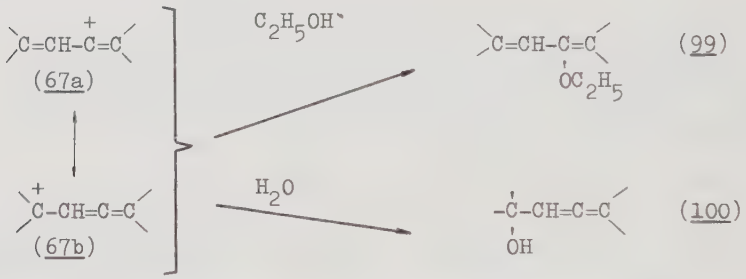
$k^{150^\circ} = 1{,}83 \cdot 10^{-4}$

Für das Auftreten eines polaren Zwischenproduktes spricht auch der Umstand, dass die RG-Konstante der Substanz II im stärker ionisierend wirkenden 50% igem Aethanol um etwa den Faktor 20 zunahm.

Die mesomere Grenzstruktur (67b) ist für die Stabilität des Vinyl-Kations von entscheidender Bedeutung. Dies geht auch aus der Produktzusammensetzung bei der präparativen Solvolyse hervor (s. Tabelle 1, Seite 32). Das mesomere Kation (67a⟷67b) zeigt elektrophile Reaktivität am C-2 und am C-4 - Atom entsprechend den Grenzformen der Mesomerie (67a bzw. 67b), wobei der nukleophile Angriff zum grösseren Teil an das

elektrophile C-4 - Atom erfolgt. Die bevorzugte Bildung von Allenaether weist auf eine unsymmetrische Ladungsverteilung im Kation 67 hin.

Aus dem mesomeren Kation (67a ⟷ 67b) könnten sich in 80% igem Aethanol auch noch folgende Verbindungen bilden: Ein Enolaether (99) durch Anlagerung von Aethanol an C-2, sowie der Alkohol (100) durch Anlagerung von Wasser an C-4. Solche Produkte konnten aber nicht aufgefunden werden.

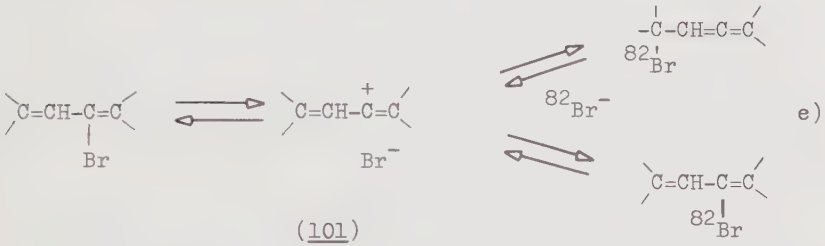


Es sollte möglich sein, durch Zugabe von Silber-Ionen die Reaktion zu katalysieren und so die Solvolysentemperatur hinabzusetzen. Bei tieferen Temperaturen sind vielleicht die beiden Verbindungen 99 und 100 stabil und daher isolierbar. Der Zusatz von Silber-Ionen zur Solvolyse würde auf jeden Fall wegen der Verkürzung der Reaktionszeit die Ausbeute an Allenaether (92) soweit erhöhen, dass diese Reaktion präparative Verwendung finden könnte *).

---

*) Der Allenaether (92) hydrolysiert unter den solvolytischen Bedingungen zu Keton (90) (s. Seite 28).

Es wäre auch interessant mit radioaktiv markierten ^{82}Br-Ionen analog den Arbeiten von MODENA und TONELLATO [19] das Dissoziationsgleichgewicht e) nachzuweisen, wobei im Ionenpaar (101) das Bromid-Ion durch markierte Bromidionen ausgetauscht würde. Damit wäre ein besonders zwingender Beweis für die Existenz mesomerer Vinyl-Kationen erbracht.



(101) e)

7. E X P E R I M E N T E L L E R T E I L :

Sämtliche Schmelzpunkte wurden auf einem Kofler-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze unterhalb 200°C etwa ± 1°C.

Die Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Die Elementaranalysen wurden im Mikrolabor des Instituts für organische Chemie der Universität Basel (Leitung Herr E. Thommen) ausgeführt.

Die IR-Spektren wurden mit einem INFRACORD (Perkin-Elmer) oder einem BECKMANN-IR-8 Spektrophotometer aufgenommen. Die Aufnahmen der NMR-Spektren erfolgten, wo nicht anders vermerkt, auf einem VARIAN-A-60 Spektrometer im Spektrallabor des Institutes für organische Chemie der Universität Basel durch Herrn K. Aegerter. Die chemischen Verschiebungen in ppm beziehen sich auf ein externes Signal von Tetramethylsilan (TMS). Die UV-Spektren wurden auf einem BECKMANN-DB-Spektrophotometer aufgenommen.

Die gaschromatographischen Analysen wurden auf einem AEROGRAPH Modell HY-FI 600B (mit Ionisationsdetektor) der Firma Wilkens AG durchgeführt. Die präparative gaschromatographische Trennung erfolgte auf einem AUTOPREP A 700 der Firma Aerograph.

Für die destillativen Trennungen standen 2 Drehbandkolonnen der Firma NORMAG zur Verfügung. Eine 25 cm lange Kolonne mit etwa 8 theoretischen Böden und eine 100 cm lange Kolonne mit etwa 30 theoretischen Böden.

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurde ein Konduktoskop E 365B der Firma METROHM AG verwendet. Die Leitfähigkeitsdaten wurden mit einem METROHM LABOGRAPH E 478-Schreiber registriert. Als Messzelle diente eine im Institut entwickelte hermetisch verschliessbare Druckzelle mit einer Zellkonstante von etwa 1 cm^{-1}.

Die bei der Solvolyse entstehenden Bromidionen wurden mit einem automatischen Titriergerät Potentiograph E 336A der Firma METROHM AG bestimmt.

7.1. Synthese der Modellverbindungen:

2-Brom-4-methyl-1,3-pentadien (II):

(In Anlehnung an die Vorschrift von TRAYNARD [29])
Im Verlauf von 2 Std. wurden 16,0 ml 63% ige Bromwasserstoffsäure (0,206 Mol) zu 10,0 g 2-Methyl-2-penten-4-in (76) (0,125 Mol) unter sehr starkem Rühren bei -10 bis -5°C zugetropft. Das heterogene Reaktionsgemisch wurde 3 Std. bei Zimmertemperatur gerührt, dann mit 50 ml Wasser verdünnt und die ölige untere Schicht abgetrennt. Diese wurde im Scheidetrichter 3 mal mit je 20 ml Wasser, anschliessend mit 20 ml 5% iger $NaHCO_3$-Lösung und dann nochmals mit 20 ml Wasser gewaschen. Das ölige, gelbe Rohprodukt (23,1 g) wurde bei 0°C über $CaCl_2$ und einer Spatelspitze Hydrochinon 10 Std. getrocknet und anschliessend unter Stickstoff und Zusatz einer Spatelspitze Hydrochinon an einer 25 cm-Drehbandkolonne destilliert. Nach einem Vorlauf von 2,1 g gingen 13,9 g (69%) der farblosen Verbindung (II) bei 58°C/45 Torr über. UV (Aethanol): λ_{max} 227 nm (ε 7500). IR (CCl_4): 1610, 1650 (Dien), 885 cm^{-1} (=CH_2). NMR (CCl_4): 1,84 (S, 6H), 5,48 (T, 1H), 5,58 (T, 1H), 5,75 ppm (M, 1H).

C_6H_9Br :	Ber:	C 44,8%	H 5,6%	Br 49,6%
161,05	Gef:	45,1%	5,7%	49,3%

2-Methyl-2-hexen-4-in (80):

In einem mit Rührer, Tropftrichter, Rückflusskühler, Trockenrohr, Stickstoffeinleitungsrohr und Thermometer versehenen Sulfierkolben von 200 ml Inhalt wurden 3,03 g Natrium (0,132 Mol) in Xylol pulverisiert [50]. Das Xylol wurde durch dreimaliges Waschen mit abs. Tetrahydrofuran entfernt und durch 100 ml abs. Tetrahydrofuran ersetzt. Innert 45 Min. wurde eine Lösung von 10,5 g 2-Methyl-2-penten-4-in (76) [30] (0,130 Mol) in 20 ml abs. Tetrahydrofuran zugetropft, wobei die Temperatur auf 33°C stieg. Dann wurde die graue Suspension 2 Std. bei Raumtemperatur und 2 Std. bei Siedetemperatur (58°C) gerührt. Bei 0 bis 10°C wurden unter Rühren innert 45 Min. 28,0 g reines Methyliodid (0,197 Mol), gelöst in 20 ml abs. Tetrahydrofuran, zugetropft. Das Gemisch wurde 30 Min. bei 10°C und anschliessend unter Sieden 30 Min. gerührt, wobei sich weissgelbe Kristalle abschieden. Nach Abkühlen auf 10°C wurde das Gemisch langsam mit 200 ml Wasser versetzt. Die braune, ölige Schicht wurde in 50 ml Diaethylaether aufgenommen und die wässerige Phase nochmals mit 50 ml Diaethylaether ausgeschüttelt. Die vereinigten Aetherlösungen wurden zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, während 10 Std. bei 0°C über $CaCl_2$ getrocknet und anschliessend unter Zusatz von einer Spatelspitze Hydrochinon bei Normaldruck eingedampft. Der flüssige, braune Rückstand wurde durch eine Vigreux-Kolonne bei 95 Torr. destilliert. Bei 56 - 58°C (Lit: [34] Sdp. 56°C) gingen 8,3 g 80 (67%), n^{20} = 1,467 (Lit: [34] 1,46595) über. IR (CCl_4):1632 (C=C), 1435, 1380 cm^{-1} (CH_3). NMR (CCl_4):1,78 (D,3H), 1,93 (D,6H), 5,18 ppm (M,1H).

Cis- und trans-3-Brom-5-methyl-2,4-hexadien (V) bzw. (VI):

In einem mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer versehenen Sulfierkolben von 50 ml Inhalt wurden 5,5 g 2-Methyl-2-hexen-4-in (80) (0,0585 Mol) auf -10°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden unter starkem Rühren in 60 Min. 7,5 ml 63% ige Bromwasserstoffsäure (0,0966 Mol) zugetropft. Danach wurde 1 Std. bei -10°C, und 2 Std. bei 20°C weitergerührt. Die gelbliche Emulsion wurde mit 50 ml Wasser versetzt und mit 50 ml Diaethylaether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung wurde noch zweimal mit je 50 ml Wasser und einmal mit 5% iger $NaHCO_3$-Lösung gewaschen, mit $CaCl_2$ bei 0°C über Nacht getrocknet und bei Normaldruck durch eine Kolonne eingedampft. Der Rückstand wurde über etwa 100 mg Hydrochinon bei 14 Torr durch eine Vigreux-Kolonne destilliert und ergab 7,0 g eines farblosen Gemisches der cis- und trans-Form, V bzw. VI, Sdp. 54°C/14 Torr.

$C_7H_{11}Br$:	Ber:	C	48,0%	H	6,3%	Br	45,6%
175,07	Gef:		48,2%		6,4%	Br	45,3%

Die Trennung der beiden Isomeren erfolgte durch präparative Gaschromatographie bei 75°C. (6 m Säule, 5% Silikongummi SE 52 und 3% BENTONE 34 auf Chromosorb G AW DMCS). Aus 800 mg Destillat wurden zunächst 58 mg des cis-Isomeren (V): UV (EtOH): λ_{max} 208 nm (ε 8400). IR (CCl_4): 1630, 1660 (Dien), 1380, 1445 cm^{-1} (CH_3). NMR (CCl_4): 1,53 (D,3H), 1,67, 1,82 (2 S,6H), 5,65 (M,1H), 5,93 ppm (Q,1H), und anschliessend 124 mg des trans-Isomeren (VI): UV (EtOH): λ_{max} 215 nm, (ε 7600). IR (CCl_4): 1664, 1660 (Dien), 1445, 1375 cm^{-1} (CH_3). NMR (CCl_4): 1,78 (S,6H), 1,80 (D,3H), 5,65 (M,1H), 5,74 ppm (Q,1H) erhalten.

α-Brom-**β**-methylcrotonaldehyd (85):

In einem mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer versehenen Sulfierkolben von 500 ml Inhalt wurden 16,8 g **β**-Methylcrotonaldehyd (83) [37] (0,2 Mol) und 50 mg Hydrochinon in 90 ml Methylenchlorid gelöst. Zu der auf -10 bis 0°C gekühlten Lösung wurde in 30 Min. eine Lösung von 32,0 Brom (0,4 Mol) in 90 ml Methylenchlorid zugetropft. Die grünliche Lösung wurde portionenweise bei 0 bis 10°C mit 28,0 g Kaliumacetat (0,286 Mol) versetzt und die resultierende Suspension 24 Std. bei Raumtemperatur weitergerührt. Nach dem Abfiltrieren der anorganischen Salze wurde die Methylenchloridlösung am Wasserstrahlvakuum (12 Torr) eingeengt. Der flüssige Rückstand wurde mit 50 ml Wasser versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei sich der reine Aldehyd in Form von weissen Kristallen in dem auf 0°C gekühlten Destillat abschied. Die Kristalle wurden in 50 ml Methylenchlorid aufgelöst. Diese Lösung wurde über Nacht bei 0°C über $CaCl_2$ getrocknet und anschliessend am Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur eingeengt, wobei 23,1 g Aldehyd 91 als weisse Kristalle (71%) erhalten wurden. Diese verflüssigten sich bei Raumtemperatur unter Verfärbung. UV (EtOH): λ_{max} 258 nm (ε 14500) (λ_{max} ber. 256). IR (CCl_4): 2855, 2740, 1690 cm^{-1} (CHO). Da der Aldehyd instabil war, wurde er wie üblich in das 2,4-Dinitrophenylhydrazon übergeführt.

$C_{11}H_{11}O_4N_4Br$	Ber:	C	38,5%	H	3,2%	O	18,6%	N	16,3%	Br 23,4%
343,144	Gef:		38,3%		3,3%		18,1%		16,2%	Br 25,5%

2,5-Dimethyl-3-brom-2-hexen-4-ol (86):

In einem mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer versehenen Sulfierkolben von 500 ml Inhalt wurden 13,6 g Magnesium (0,559 Mol) mit 200 ml abs. Diaethylaether überschichtet und unter Rühren eine Lösung von 59,0 g (0,48 Mol) Isopropylbromid (Fluka) in 80 ml abs. Diaethylaether so schnell zugetropft, dass das Reaktionsgemisch ständig siedete. Nach dem Zutropfen (75 Min.) wurde das Gemisch noch 30 Min. bei Siedetemperatur weitergerührt, dann auf -10 bis -5°C gekühlt und mit einer Lösung von 58,0 g α-Brom- β-methylcrotonaldehyd (85) (0,356 Mol) in 100 ml Diaethylaether tropfenweise versetzt (60 Min.). Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann unter Rühren langsam auf 300 g Eis gegossen und mit 2 N Schwefelsäure angesäuert. Nach dem Schütteln wurde die ätherische Schicht abgetrennt, zweimal mit je 50 ml Wasser, einmal mit gesättigter Natriumbisulfitlösung, einmal mit 50 ml Wasser und dann mit 50 ml 5% iger $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Die Aetherlösung wurde dann 3 Std. über $CaCl_2$ bei Raumtemperatur am Wasserstrahlvakuum (12 Torr) eingeengt. Der Rückstand, 58,0 g eines gelblichen Kristallbreis, wurde aus 100 ml Petrolaether umkristallisiert und lieferte 31,1 g (42%) 86 als weisse Kristalle vom Smp. 71,5 - 72,0°C. IR (CCl_4): 3620, 3580, 3460 ((-OH), 1650 (C=C), 1470 (CH_3), 1370, 1390 cm^{-1} (gem. CH_3). NMR (CCl_4): 0,73 (D,3H), 1,03 (D,3H), 1,63 (S,1H), 1,86 und 1,90 (2S,7H), 3,80 ppm (D,1H).

$C_8H_{15}OBr$	Ber:	C	46,4%	H	7,3%	O	7,7%	Br 38,6%
207,116	Gef:		46,4%		7,3%		7,8%	39,3%

2,5-Dimethyl-3-brom-4-acetoxy-2-hexen (88):

Zu 16,0 g (0,157 Mol) frisch destillierem Essigsäureanhydrid wurden portionenweise 10,0 g (0,0484 Mol) des obigen Alkohols (86) eingetragen. Das dunkle Reaktionsgemisch wurde 60 Min. bei 105°C geschüttelt, dann abgekühlt und nach Zusatz von 25 ml Wasser noch 5 Min. bei 50°C weitergeschüttelt. Danach wurde das Gemisch mit 50 ml Diaethylaether extrahiert und die Aetherlösung zweimal mit je 20 ml Wasser und zweimal mit je 20 ml 5% iger $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Nach dreistündigem Trocknen über $CaCl_2/K_2CO_3$ bei Raumtemperatur wurde der Aether am Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur entfernt und der flüssige Rückstand durch eine Vigreux-Kolonne destilliert. Bei 103 - 104°C destillierten 8,6 g (72%) 88 als farblose Flüssigkeit. IR (CCl_4): 1738 (C=O), 1239 cm^{-1} (Acetat). NMR (CCl_4): 0,80 (D,3H), 0,97 (D,3H), 1,91 und 1,95 (2S,6H), 2,02 (S,3H), ca. 2 (M,1H), 5,10 ppm (D,1H).

$C_{10}H_{17}O_2Br$	Ber:	C 48,2%	H 6,9%	O 12,8%	Br 32,1%
249,153	Gef:	48,4%	6,8%	13,2%	32,2%

3-Brom-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (VII):

a) Durch Pyrolyse des Acetates 88:

Es wurde folgende Pyrolysen-Apparatur benutzt: Senkrechtes 40 cm langes, 1,2 cm dickes Pyrexglas mit 2 oberen Ansätzen für N_2 und Substanz, gefüllt mit Glaskugeln von 3,5 mm Durchmesser. Ofenlänge: 21 cm.

4,0 g (16 mMol) Acetat (88) wurden bei 470°C unter Durchleiten von Stickstoff (ca. 200 Blasen'Min.) in 5 Min. zugetropft. In der Kühlfalle schied sich 3,4 g braune Flüssigkeit ab. Diese wurde in 20 ml Diaethylaether gelöst, die Aetherlösung mit 10 ml Wasser, zweimal mit je 10 ml 5% iger $NaHCO_3$-Lösung und einmal mit 10 ml Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur 2 Stunden über $CaCl_2$ getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Aethers bei Normaldruck verbleibende Rückstand wurde im Kugelrohr über etwa 50 mg Hydrochinon bei 80 - 90°C/15 Torr destilliert. Es wurden 2,1 g farbloses Destillat erhalten, das durch Gaschromatographie bei 115°C aufgetrennt wurde (6 m Säule, 10% Carbowax 20 M auf Chromosorb W AW, 60/80 mesh). Zunächst wurden 790 mg (26%) 3-Brom-2,5-dimethyl-1,3-hexadien (87) aufgefangen. UV (EtOH): λ_{max} 226 nm (ε 17000). IR (CCl_4): 900 und 1800 ($=CH_2$), 1605 und 1620 (Dien), 1370 und 1380 cm^{-1} (gem. CH_3). NMR (CCl_4): 1,00 (S,3H), 1,10 (S,3H), 1,98 (S,3H), 2,85 (Sex.,1H), 5,05 (S,1H), 5,44 (S,1H), 5,75 ppm (D,1H).

$C_8H_{13}Br$	Ber:	C 50,8%	H 6,9%	Br 42,3%
189,101	Gef:	51,2%	7,1%	43,2%

Mit höherer Retentionszeit wurden 212 mg (7%) 3-Brom-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (VII) erhalten. IR (CCl_4): 1635 und 1660 (Dien), 1445 und 1375 cm^{-1} (CH_3). UV (EtOH): λ_{max} 210 nm (ε 13000). NMR (CCl_4): 1,60 (D,3H), 1,67 (D,3H), 1,77 (D,3H), 1,88 (D,3H), 5,68 ppm (M,1H).

$C_8H_{13}Br$	Ber:	C 50,8%	H 6,9%	Br 42,3%
189,101	Gef:	50,8%	6,9%	42,0%

b) Aus 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (89):

In einem mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer versehenen Sulfierkolben von 500 ml Inhalt wurden 55,0 g (0,5 Mol)

2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (89) (SUCHARD) in 320 ml Pentan aufgelöst. Zu der Lösung wurden unter Rühren bei 0 - 5°C in 30 Min. 80,0 g Brom eingetropft. Danach wurden bei Raumtemperatur in 5 Min. 100 g (0,89 Mol) Kalium-tert.-butanolat (pract. FLUKA) zugegeben, wobei die Temperatur auf 35°C stieg. Das Reaktionsgemisch wurde 36 Std. bei Raumtemperatur gerührt, dann mit 500 ml Wasser geschüttelt und die Pentanlösung im Scheidetrichter abgetrennt. Diese wurde zweimal mit 200 ml Wasser, einmal mit 100 ml 1 N HCl und dann noch einmal mit 100 ml Wasser gewaschen und anschliessend über $CaCl_2$ bei Raumtemperatur 5 Std. getrocknet. Nach dem Abdampfen des Pentans am Wasserstrahlvakuum wurde der flüssige Rückstand bei 15 Torr destilliert. Es resultierten 41 g vom Sdp. 41 - 86°C. Das Destillat wurde mit der 25 cm langen Drehbandkolonne fraktioniert und lieferte 17,6 g (19%) 3-Brom-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (VII) vom Sdp. 49 - 50/8 Torr. Das NMR-Spektrum der farblosen Flüssigkeit ist mit jenem der durch Acetatpyrolyse gewonnen Substanz identisch.

7.2. Präparative Solvolysen :

Für die präparativen Solvolysen wurden 0,1 molare Lösungen der Bromodiene in 80% igem Aethanol unter Zusatz von 1,2 Aequivalenten Triaethylamin im Bombenrohr umgesetzt. Die Auftrennung der Reaktionsgemische erfolgte gaschromatographisch. Die Identifikation der einzelnen Verbindungen erfolgte durch Vergleich mit authentischen Substanzen, oder, bei unbekannten Verbindungen, durch spektroskopische Methoden und durch Totalanalysen. Die quantitative Zusammensetzung der Gemische wurde gaschromatographisch bestimmt. Da die höher siedenden Substanzen mit längerer Retentionszeit in der isothermen Gaschromatographie oft unsymmetrische, mit starkem Tailing verzerrte Peaks ergeben, wurden die Peak-Flächen nach der Methode von CONDAL-BOSCH [46] bestimmt.

$$F = h \cdot \frac{b_{0,15} + b_{0,85}}{2}$$

F : Peakfläche
h : Peakhöhe
$b_{0,15}$: Peakbreite bei 0,15 h
$b_{0,85}$: Peakbreite bei 0,85 h

Jede Messung wurde mindestens zweimal wiederholt. Der Fehler für die einzelnen Anteile beträgt etwa $\pm$ 4%.

Für die analytischen gaschromatographischen Trennungen standen folgende Säulen zur Verfügung:

- Benton/SE 52 : 3% Benton 34 und 5% SE 52 auf Chromosorb G AW DMCS
- Carbowax : 15% Carbowax 20 M auf Chromosorb W 80/100 mesh.

Für die präparativen gaschromatographischen Trennungen standen folgende Säulen zur Verfügung:

- Benton /SE 52 : 3% Benton und 5%Silikongummi SE 52 auf Chromosorb G AW DMCS, 60/80 mesh
- Carbowax : 10% Carbowax 20 M auf Chromosorb W AW 60/80 mesh.

2-Brom-4-methyl-1,3-pentadien (II):

a) Mit $CaCO_3$:

1,004 g II (6,5 mMol) und 0,9 g pulverisiertes $CaCO_3$ wurden mit 65 ml 80% igem Alkohol 112 Min. (τ = 14 Min.) im Bombenrohr auf 100°C erwärmt. Nach dem Abfiltrieren des Calciumkarbonates wurde die Lösung mit 400 ml Wasser und 100 ml Pentan ausgeschüttelt. Die Pentanlösung wurde 1 Std. über $CaCl_2$ getrocknet und dann über eine Vigreux-Kolonne bei Normaldruck auf ein Volumen von ca. 2 ml eingeengt. Diese Lösung wurde gaschromatographisch bei 70°C aufgetrennt (Carbowax, Gasfluss: 200 ml He/Min.). Auf Grund der gaschromatographischen Analyse bestand das Gemisch aus folgenden Komponenten: 28% 2-Methyl-2-penten-4-in (76), dessen Retentionsvolumen mit jenem der authentischen Substanz (76) identisch war. Die Verbindung reagierte auch mit ammoniakalischer Silbernitratlösung zu einem gelben Niederschlag und sie zeigt bei 3310 cm^{-1} die gleiche -C-H-Streckschwingungsbande. 28% Mesityloxid (68), dessen Retentionsvolumen, IR- und UV-Spektrum mit jenem der authentischen Substanz identisch war. 43% 4-Aethoxy-4-methyl-1,2-pentadien (93). IR(CCl_4): 1950 (C=C=C), 1371, 1382 cm^{-1} (gem. CH_3).

NMR(CCl_4): 1,09 (T,3H), 1,21 (S,6H), 3,3 (Q,2H), ca. 4,8 ppm ($M,A_2B,3H$).

$C_8H_{14}O$:	Ber:	C	76,14%	H	11,18%
(126,20)	Gef:		76,20%		11,34%

b) Mit Triaethylamin:

330 mg II (2,05 mMol) wurde mit 20,5 ml 0,12 M Triaethylaminlösung in 80% igem Aethanol 112 Min. (τ = 14 Min.) im Bombenrohr auf 100°C erwärmt. Die mit 2 N HCl sauer gestellte Lösung wurde mit 120 ml Wasser und 32 ml Pentan ausgeschüttelt. Die weitere Aufarbeitung wurde analog a) ausgeführt. Die gaschromatographische Analyse ergab 29% 2-Methyl-2-penten-4-in (76), 16% Mesityloxid (68) sowie 55% 4-Aethoxy-4-methyl-1,3-pentadien (93).

Trans-2-brom-3-methyl-1,3-pentadien (III):

1,61 g III (10 mMol) wurden mit 100 ml 0,12 M Triaethylaminlösung in 80% igem Aethanol 14 Std. (τ = 104 Min.) im Bombenrohr auf 100°C erwärmt. Die mit 2 N HCl sauer gestellte Lösung wurde mit 610 ml Wasser und 154 ml Pentan ausgeschüttelt. Die weitere Aufarbeitung wurde analog a) ausgeführt. Die präparative gaschromatographische Trennung erfolgte auf der Benton/SE 52-Säule bei 110°C. Die gaschromatographische Analyse ergab folgende Zusammensetzung: 20% 3-Methyl-2-penten-4-in (79), dessen Retentionsvolumen und ≡C-H-Streckschwingungsbande bei 3310 cm^{-1} mit authentischer Substanz übereinstimmten. 25% 3-Methyl-3-penten-2-on (94), dessen IR- und UV-Spektrum mit jenen der authentischen

Substanzen identisch waren. 55% 4-Aethoxy-3-methyl-1,2-pentadien (95). IR(CCl_4): 1961 (C=C=C), 1440, 1370 cm^{-1} (CH_3). NMR(CCl_4): 1,13 (D,3H. T,3H), 1,58 (T,3H), 3,32 (Q,2H), 3,85 (Q,1H), 4,55 ppm (Q,2H).

$C_8H_{14}O$:	Ber:	C	76,14%	H	11,18%
(126,20)	Gef:		76,35%		11,21%

Cis-2-brom-3-methyl-1,3-pentadien (IV):

1,61 g IV wurden 8 Std. wie III umgesetzt, wobei 16% 3-Methyl-2-penten-4-in (79), 21% 3-Methyl-3-penten-2-on (94) und 63% 4-Aethoxy-3-methyl-1,2-pentadien (95) erhalten wurden.

Cis- und trans-3-brom-5-methyl-2,4-hexadien (V) bzw. (VI):

c) Isomerengemisch:

1,023 g (5,9 mMol) destilliertes 1:1 - Isomerengemisch V und VI wurden mit 59 ml 0,12 M Triaethylaminlösung in 80% igem Aethanol 200 Min. (τ_V = 10,4 Min., τ_{VI} = 25 Min.) im Bombenrohr auf 100°C erwärmt. Die mit 2 N HCl sauer gestellte Lösung wurde mit 360 ml Wasser und 90 ml Pentan ausgeschüttelt und analog a) aufgearbeitet. Die gaschromatographische Trennung erfolgte auf der Benton/SE 52-Säule bei 110°C und ergab folgende Substanzen: 2-Methyl-2-hexen-4-in (80), dessen IR-Spektrum und Retentionsvolumen mit dem der authentischen Substanz identisch war; 2-Methyl-2-hexen-4-on (96), dessen Retentionsvolumen, IR- und UV-Spektrum mit jenem der authentischen Substanz übereinstimmte;

5-Aethoxy-5-methyl-2,3-hexadien (97): IR(CCl_4): 1658 (C=C=C), 1388, 1360 cm^{-1} (gem. CH_3). NMR(CCl_4): 1,2 (M,9H), 1,67 (2D,3H) 3,30 (Q,2H), 5,00 ppm (M,2H).

$C_9H_{16}O$:	Ber:	C	77,09%	H	11,50%
(140,23)	Gef:		76,86%		11,26%

d) Cis-Verbindung (V):

68 mg V (0,39 mMol) wurden mit 3,9 ml 0,12 M Triaethylaminlösung in 80% igem Aethanol 80 Min. (τ = 10,4 Min.) im Bombenrohr auf 100°C erwärmt. Die mit 2 N HCl sauer gestellte Lösung wurde mit 24 ml Wasser und 6 ml Pentan ausgeschüttelt. Die weitere Aufarbeitung wurde analog a) ausgeführt. Die gaschromatographische Analyse ergab 24% 2-Methyl-2-hexen-4-in (80), 23% 2-Methyl-2-hexen-4-on (96) sowie 53% 5-Aethoxy-5-methyl-2,3-hexadien (97).

e) Trans-Verbindung (VI):

31 mg VI (0,177 mMol) wurden mit 1,8 ml 0,12 M Triaethylaminlösung in 80% igem Aethanol 200 Min. (τ = 25 Min.) im Bombenrohr auf 100°C erwärmt. Die mit 2 N HCl sauer gestellte Lösung wurde mit 11 ml Wasser und 3 ml Pentan ausgeschüttelt. Die weitere Aufarbeitung wurde analog a) ausgeführt. Die gaschromatographische Analyse ergab: 19% 2-Methyl-2-hexen-4-in (80), 28% 2-Methyl-2-hexen-4-on (96) sowie 53% 5-Aethoxy-5-methyl-2,3-hexadien (97).

3-Brom-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (VII):

950 mg VII (5 mMol) wurden mit 50 ml 0,12 M Triaethylaminlösung in 80% igem Alkohol 80 Min. (τ = 9,8 Min.) im Bombenrohr auf 100°C erwärmt. Die mit 2 N HCl sauer gestellte Lösung wurde mit 300 ml Wasser und 80 ml Pentan ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Pentanlösung wurde sie über einer Vigreux-Kolonne bei Normaldruck eingeengt. Der Rückstand wurde im Kugelrohr bei ca. 80°C / 12 Torr. destilliert und lieferte 520 mg (68%) gaschromatographisch einheitliches 5-Aethoxy-2,5-dimethyl-2,3-hexadien (98) (Benton/SE 52-Säule bei 110°C). IR(CCl_4): 1960 (C=C=C), 1369, 1382 cm^{-1} (gem. CH_3). NMR (CCl_4): 1,05 (T,3H), 1,15 (S,6H), 1,63, 1,68 (2S,2 · 3H), 3,28 (Q,2H), 4,81 ppm (M,1H).

$C_{10}H_{18}O$:	Ber:	C	77,86%	H	11,76%
(154,25)	Gef:		77,61%		11,59%

7.3. Kinetische Messungen:

Die Bestimmung der RG-Konstanten der Solvolysen der Modellverbindungen II, V, VI und VII erfolgte nach der in diesem Laboratorium bereits mehrfach angewandten konduktometrischen Methode [47]. Die Messungen der reaktionsträgeren Substanzen I, III und IV wurden nach der Titrationsmethode von GROB und CSEH [14] durchgeführt.

Die verwendeten Wasser- bzw. Oelthermostaten besassen eine Genauigkeit von ca. $\pm$ 0,05°C.

Konduktometrische Methode:

Als Reaktionsgefäss diente eine, in diesem Labor entwickelte, hermetisch verschliessbare Druckzelle deren Zellkonstante etwa 1 cm^{-1} betrug. Es wurden jeweils 20 ml einer ca. 10^{-3} molaren Lösung der Substanz und 1,2 Aequivalente Triaethylamin in 80% igem Aethanol (durch Mischen von 1000 g abs. Aethanol [50] mit 317,5 g bidest. Wasser hergestellt [49]) in der Druckzelle 10 bis 15 Min. bei der Reaktionstemperatur thermostatisiert. Danach wurde die Messzelle an das Konduktometer angeschlossen. Die Solvolysen wurden über 85 - 90% der Reaktion verfolgt. Die Auswertung der Messungen erfolgte auf dem Computer (siehe Anhang Seite 63).

Titrationsmethode:

Als Reaktionsgefäss dienten Pyrex-Bombenrohre. Letztere wurden vor Gebrauch 24 Std. in 0,5 N HCl und anschliessend 24 Std. in schwach soda-alkalischer Lösung stehengelassen.

Nach gründlichem Waschen mit Leitungswasser und dest. Wasser wurden die Rohre mit 6 ml einer etwa 0,01 molaren Lösung der zu messenden Substanz (+ 1,2 Aeq. Triaethylamin) in 80% igem Aethanol gefüllt und zugeschmolzen und in den Thermostaten getaucht. Die Reaktion wurde durch Abkühlen in Eiswasser abgebremst. 5,00 ml dieser Lösung wurde nach Zusatz von 6 Tropfen 2 N HNO_3 mit 0,005 N Silbernitratlösung auf Bromidionen potentiometrisch titriert. Als Vergleichselektrode diente neben der Silberelektrode eine $Hg/HgSO_4$-Elektrode. Die Auswertungen der Messungen erfolgten auf dem Computer (siehe Anhang Seite 63).

8. Z U S A M M E N F A S S U N G :

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war der Nachweis eines kationischen Zwischenproduktes bei der Solvolyse von 2-Brom-1,3-Dienen. Zu diesem Zweck wurden die noch unbekannten Verbindungen 2-Brom-4-methyl-1,3-pentadien (II), die cis- und trans-Form von 3-Brom-5-methyl-2,4-hexadien (V) bzw. (VI) und 3-Brom-2,5-dimethyl-hexadien (VII) sowie die bekannten Verbindungen Bromopren (I) und die cis- und trans-Form von 2-Brom-3-methyl-1,3-pentadien (IV) bzw. (III) hergestellt und deren RG-Konstanten erster Ordnung in 80% igem Aethanol bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Zudem wurden die Reaktionsprodukte möglichst vollständig bestimmt.

Es zeigte sich, dass eine benachbarte olefinische Doppelbindung die Reaktivität eines Vinylbromides stark erhöht, besonders wenn sich an der Doppelbindung (in 4-Stellung) elektronenliefernde Methylgruppen befinden. Das unsubstituierte Bromopren (I) zeigt eine sehr kleine solvolytische Reaktivität. Bei den Verbindungen II bis VII wurden hauptsächlich Allenaether (92), daneben aber auch En-ine (91) und die entsprechenden $\alpha-\beta$-ungesättigten Ketone (90) gebildet.

Diese Resultate sprechen für die Bildung eines kationischen Zwischenproduktes im RG-bestimmenden Schritt. Dieses Kation, dem die mesomere Struktur (67a ⟷ 67b) zugeschrieben wird, lagert entweder Wasser oder Aethanol an oder spaltet Protonen ab, wobei $\alpha-\beta$-ungesättigte Ketone (90), Allenaether (92) und En-in (91) entstehen (Vgl. Formelschema Seite 27).

9. A N H A N G :

Computer-Programm zur Berechnung einer RG-Konstante erster Ordnung aus Leitfähigkeitsmesswerten:

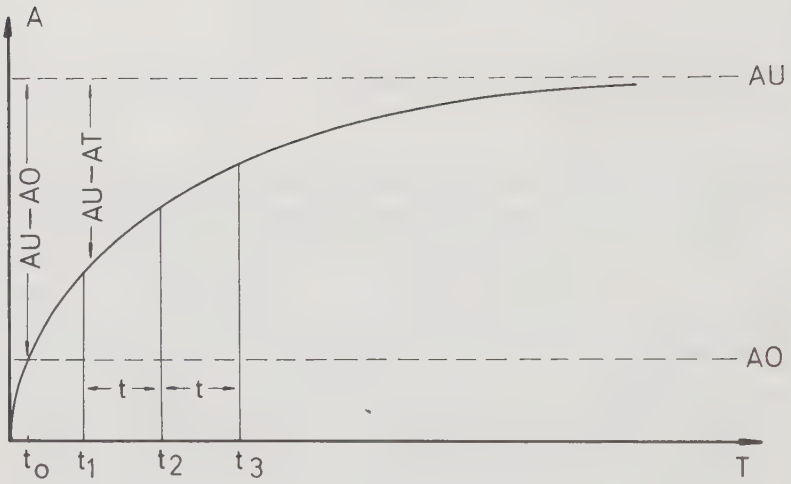
Im Verlauf einer Solvolyse entstehen Ionen, die die Leitfähigkeit der Lösung vergrössern. Es wird daher die Geschwindigkeit der Produktbildung anstelle jener der Eduktabnahme gemessen. Da die RG-Konstante aber definitionsgemäss sich auf die Eduktabnahme bezieht, muss die übliche Gleichung (1) einer Reaktion erster Ordnung in Gleichung (2) umgewandelt werden. Dabei bedeutet AU die Gesamtänderung der Leitfähigkeit, AO die Leitfähigkeit zur Zeit t=0 und AT oder A(I) die Leitfähigkeit zur Zeit t.

$$\ln \frac{Co}{C_t} = k \cdot t \qquad (1)$$

$$\ln \frac{(AU-AO)}{(AU-AT)} = k \cdot t \qquad (2)$$

Co = AU - AO (Totalkonzentration)

C_t = AU - AT (Momentkonzentration)



Der Wert AU ist aus messtechnischen Gründen mit dem grössten Fehler behaftet, da sich die Einzelfehler über die Zeit kumulieren. Aus diesem Grunde wird nach ROSEVAER [41] AU aus besser messbaren Anfangswerten berechnet. Dabei bedeutet A1, A2 und A3 die Leitfähigkeit zur Zeit t_1, t_2 und t_3, wobei $t = t_2 - t_1 = t_3 - t_2$ entspricht.

$$AU = A1 + \frac{(A2-A1)^2}{2 \cdot A2 - A1 - A3} \qquad (3)$$

Dieser berechnete AU-Wert hat einen grossen Fehler *), indem Differenzen bei Fehlerfortpflanzungen stark ins Gewicht fallen.

---

*) Bei der verwendeten Messanordnung kann die Streuung bis zu 8% betragen.

Ein falscher AU-Wert verursacht nach Gleichung (2) einen Trend in der Reihe der k-Werte. Im Programm werden die AU-Werte solange innerhalb dieser Fehlerschranke variiert, bis der Trend der k-Reihe ein Minimum erreicht. Eine Reaktion anderer Ordnung würde auch bei grosser Variation von AU nie eine Reihe gleicher k-Werte liefern. Die Einzelwerte werden nach Gleichung 4 berechnet: (C(I) = RG-Konstante zur Zeit I).

$$C(I) = \frac{1}{T} \cdot \ln \frac{(AU-AO)}{(AU-A(I))} \qquad (4)$$

Eine einfache Fehlerrechnung liefert die im Output unter "Fehler" angeführte mittlere Abweichung.

$$FEHLER = \frac{\sum_{I=1}^{n} (\bar{C} - C(I))}{n} \qquad (5)$$

n = Anzahl Messungen

Die Streuung s der Einzelwerte ist abhängig von den gemessenen und berechneten Grössen T, AU, AO, AT sowie von der Temperatur *).

Gleichung (4) wird nach allen mit einem Fehler behafteten Grössen partiell differenziert und nach dem Gaus'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz erhält man daraus die Streuung s.

$$s = \sqrt{\frac{\partial f_1}{\partial x_1} \cdot s_1^2 + \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \cdot s_2^2 + \ldots \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \cdot s_n^2}$$

Im Output wird die relative Streuung in Prozent angegeben.

Der Einfluss der einzelnen Messgrössen auf die Streuung wird folgendermassen berechnet:

---

*) Der Einfluss der Temperatur wird im Programm nicht berücksichtigt.

Streuung durch die Zeit verursacht: FET : ΔT : geschätzter Fehler

$$FET = \sqrt{\frac{1}{T^4} \cdot \left[\ln \frac{(AU - AO)}{(AU - A(I))}\right]^2 \cdot \left[\Delta T\right]^2}$$

Streuung durch den Fehler bei der Konzentrationsbestimmung: FEC
($\Delta A(I)$= geschätzte durchschnittliche Abweichung)

$$FEC = \sqrt{\frac{1}{T^2} \cdot \frac{1}{(AU - A(I))^2} \cdot \left[\Delta A(I)\right]^2}$$

Streuung bei der Bestimmung von AU: FECU
(ΔAU = geschätzte durchschnittliche Abweichung)

$$FECU = \sqrt{\frac{1}{T^2} \cdot \left[\frac{1}{AU^2} - \frac{2}{AU(AU - A(I))} + \frac{1}{T^2(AU-A(I))^2}\right] \left[\Delta AU\right]^2}$$

Streuung bei der Bestimmung von AO: FECO
(ΔAO = geschätzte durchschnittliche Abweichung)

$$FECO = \sqrt{\frac{1}{T^2} \cdot \frac{1}{(AU - AO)^2} \cdot \left[\Delta AO\right]^2}$$

Alle Streuungen werden relativ (in Prozent) angegeben.

Berechnung der RG-Konstante erster Ordnung aus Leitfähigkeitsmesswerten

```
      DIMENSION A(50),T(50),Z(50),C(50),FET(50),FEC(50),FEU(50),TOTFE
     (150),RELFE(50),RELT(50),FEO(50),RELC(50),RELU(50),RELO(50)
  900 READ 100,A1,A2,A3,A0
  100 FORMAT (4F5.1)
      READ 90,DAU,DO,DAT,DT
   90 FORMAT (4F10.4)
      DT=DT*60.
      M=-1
      AJ=A1+(A2-A1)**2/(2.*A2-A1-A3)
      READ 200, IMAX
  200 FORMAT (F4.0)
      READ 300,(T(I),A(I),I=1,IMAX)
  300 FORMAT (10F8.1)
      F=IMAX
      MOIT1=IMAX/2
      MOIT2=MOIT1+1
      FMOIT1=MOIT1
  130 SUM1=0
  101 DO 110 I=1,MOIT1
      Z(I)=(AU-A0)/(AU-A(I))
      C(I)=LOGF(Z(I))/(T(I)*60.)
  110 SUM1=SUM1+C(I)
      DU1=SUM1/FMOIT1
      SUM2=0
      FMOIT2=MOIT2
      DO 120 I=MOIT2,IMAX
      Z(I)=(AU-A0)/(AU-A(I))
      C(I)=LOGF(Z(I))/(T(I)*60.)
  120 SUM2=SUM2+C(I)
      DU2=SUM2/FMOIT1
      X=DU1-DU2
      IF(M) 111, 101, 222
  111 B=X
      M=5
  222 IF(B) 444,777,555
  444 IF(X) 666,777,777
  666 AU=AU+0.2
      PRINT 1000, AU
 1000 FORMAT (1H, F10.5)
      GO TO 130
  555 IF(X) 777,777,888
  888 AU=AU-0.2
```

```
      PRINT 1000, AU
      GO TO 130
  777 DU=(SUM1+SUM2)/F
      AB=0
      DO 500 I=1,IMAX
  500 AB=AB+ABSF(DU-C(I))
      FE=AB/F
      TAU=0.693/(DU*60.0)
      DO 3000 I=1,IMAX
      T(I)=T(I)*60.
      FET(I)=(DT**2)/(T(I)**4)*(LOGF((AU)/(AU-A(I))))**2
      FEC(I)=DAT**2/((T(I)**2)*(AU-A(I))**2)
      FEU(I)=DAU**2/(T(I)**2)*((1./(AU**2))-(2./(AU*(AU-A(I))))+(1./((AU
     1-A(I))**2)))
      FEO(I)=(DO**2/T(I)**2)*1./(AU-AO)**2
      TOTFE(I)=SQRTF(FET(I)+FEC(I)+FEU(I)+FEO(I))
      RGK=DU
      T(I)=T(I)/60.
      RELFE(I)=100.*TOTFE(I)/RGK
      RELT(I)=100.*SQRTF(FET(I))/RGK
      RELC(I)=100.*SQRTF(FEC(I))/RGK
      RELU(I)=100.*SQRTF(FEU(I))/RGK
 3000 RELO(I)=100.*SQRTF(FEO(I))/RGK
      PRINT 400,AO,DO,AU,DAU,DT
  400 FORMAT(6H   AO=,F12.4,2X,5HDO=+-,F12.4,5X,3HAU=,F12.4,2X,6HDAU=+-,
     1F12.4,5X,3HDT=,F12.4,//)
      PRINT 250,  RGK,FE,TAU
  250 FORMAT (14H RG KONSTANTE=,E12.4,3X,7HFEHLER=,E12.4,3X,4HTAU=,F12.4
     1//)
      PRINT 520
  520 FORMAT (8H   ZEIT,4X,13HKONZENTRATION,4X,11HRG KONSTANTE,4X,18HSTR
     1EUUNG (PROZENT),4X,4HFET=,8X,4HFEC=,8X,5HFECU ,7X,5HFECO=,7X)
      PRINT 510,(T(I),A(I),C (I),RELFE(I),RELT(I),RELC(I),RELU(I),RELO(I
     1),I=1,IMAX)
  510 FORMAT(3X,F8.2,7X,F8.3,5X,E12.4,12X,F8.3,5X,F8.3,4X,F8.3,4X,F8.3,4
         1X,F8.3)
         GO TO 900
         END
```

05.39441
05.19441
04.99441
04.79441
04.59441
04.39441
04.19441
03.99441
03.79441
03.59441

BEISPIEL: II bei 100°C

AO= 2.7000 DO=+- .5000 AU= 103.5944 DAU=+- .5000 DT= 60.0000

KONSTANTE= 82.5921E-05 FEHLER= 50.0428E-07 TAU= 13.9843

ZEIT	KONZENTRATION	RG KONSANTE	STREUUNG (PROZENT)	FET=	FEC=	FECU=	FECO=
4.00	21.000	83.3885E-05	28.849	28.571	3.054	.619	2.500
6.00	28.800	83.1475E-05	18.482	18.259	2.248	.625	1.666
8.00	36.000	83.4477E-05	13.663	13.462	1.865	.648	1.250
10.00	42.400	83.3364E-05	10.817	10.623	1.648	.674	1.000
12.00	47.900	82.5270E-05	8.893	8.696	1.509	.698	.833
14.00	53.200	82.6421E-05	7.624	7.419	1.430	.734	.714
15.00	55.400	82.0923E-05	7.074	6.863	1.395	.746	.666
16.00	57.800	82.2825E-05	6.654	6.434	1.377	.768	.625
17.00	60.100	82.4943E-05	6.289	6.059	1.364	.791	.588
18.00	62.000	82.0471E-05	5.922	5.683	1.347	.806	.555
19.00	64.000	82.0514E-05	5.627	5.376	1.341	.828	.526
20.00	66.000	82.2682E-05	5.378	5.113	1.341	.854	.500
21.00	67.900	82.4666E-05	5.156	4.875	1.346	.882	.476
22.00	69.800	82.8620E-05	4.969	4.670	1.357	.914	.454
23.00	71.100	82.1019E-05	4.736	4.422	1.350	.926	.434
19.00	64.000	82.0514E-05	5.627	5.376	1.341	.828	.526
20.00	66.000	82.2682E-05	5.378	5.113	1.341	.854	.500
21.00	67.900	82.4666E-05	5.156	4.875	1.346	.882	.476
22.00	69.800	82.8620E-05	4.969	4.670	1.357	.914	.454
23.00	71.100	82.1019E-05	4.736	4.422	1.350	.926	.434
24.00	72.700	82.1874E-05	4.572	4.238	1.360	.954	.416
25.00	74.000	81.7659E-05	4.396	4.045	1.363	.974	.400
26.00	75.600	82.1839E-05	4.283	3.905	1.386	1.011	.384
27.00	77.000	82.3070E-05	4.167	3.764	1.405	1.044	.370
28.00	78.200	82.1157E-05	4.047	3.618	1.419	1.071	.357
24.00	72.700	82.1874E-05	4.572	4.238	1.360	.954	.416

25.00	74.000	81.7659E-05	4.396	4.045	1.363	.974	.40
26.00	75.600	82.1839E-05	4.283	3.905	1.386	1.011	.38
27.00	77.000	82.3070E-05	4.167	3.764	1.405	1.044	.37
28.00	78.200	82.1157E-05	4.047	3.618	1.419	1.071	.35
29.00	79.400	82.0662E-05	3.947	3.489	1.438	1.102	.34
30.00	80.800	82.6421E-05	3.890	3.394	1.475	1.150	.33
31.00	81.800	82.3882E-05	3.799	3.273	1.493	1.179	.32
32.00	83.000	82.7632E-05	3.752	3.183	1.531	1.226	.31
33.00	84.000	82.7691E-05	3.694	3.085	1.560	1.265	.30
34.00	85.000	82.9026E-05	3.652	2.998	1.595	1.309	.29
36.00	87.000	83.5652E-05	3.615	2.851	1.688	1.418	.27
38.00	88.800	84.2028E-05	3.613	2.719	1.794	1.538	.26
40.00	90.000	83.5173E-05	3.558	2.561	1.855	1.612	.25
42.00	91.700	84.8415E-05	3.669	2.476	2.019	1.787	.23

```
      DIMENSION RG(10),TEMP(10),QUADR(10),PROD(10)
1001  READ 1005, IMAX,T
1005  FORMAT (I1,F10.2)
      READ 1010,(RG(I),TEMP(I), I=1,IMAX)
1010  FORMAT (E12.4,F12.2)
      RGO=0
      QUADRO=0
      TEMPO=0
      PRODO=0
      DO 1020 I=1,IMAX
      TEMP(I)=TEMP(I)+273.16
      TEMP(I)=1.0/TEMP(I)
      TEMPO=TEMPO+TEMP(I)
      QUADR(I)=TEMP(I)**2
      QUADRO=QUADRO+QUADR(I)
      RG(I)=LOGF(RG(I))
      PROD(I)=RG(I)*TEMP(I)
      PRODO=PRODO+PROD(I)
1020  RGO=RGO+RG(I)
      B=IMAX
      STEIG=(TEMPO*RGO)-B*PRODO)/(TEMPO**2-B*QUADRO)
      A=(RGO-STEIG*TEMPO)/B
      A=0.43429*A
      E=STEIG*0.0019864
      E=-E
      T=T+273.16
      TE=0.43429*LOGF(T)
      S=4.576*(A-TE)-49.2
      H=E-0.001984*T
      F=H-T*S/1000.
      PRINT 1100, E
1100  FORMAT (21H AKTIVIERUNGSENERGIE=, F10.2,2X,8HKCAL/MOL)
      PRINT 1200, S,T
1200  FORMAT(10H ENTROPIE=,F12.5,4H BEI,F10.2,12H GRAD KELVIN)
      PRINT 1300,H
1300  FORMAT (11H ENTHALPIE=,F12.5,8HKCAL/MOL)
      PRINT 1400, F
1400  FORMAT (31H FREIE ENERGIE DER AKTIVIERUNG=,F12.5,8HKCAL/MOL)
      GO TO 1001
      END
```

10. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S :

1) T.L. Jacobs, R.N. Johnson, J.Amer.Chem.Soc. 82, 6397 (1960)

2) P.E. Peterson, J.E. Duddey, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2865 (1963)

3) R.W. Bott, C. Eaborn, D.R.M. Walton, J.Chem.Soc. 384, 1965

4) Y. Yukawa, Y. Tsuno, Bull.Chem.Soc.Jap. 32, 965, 971 (1959)

5) D.S. Noyce, M.A. Matesich, M.D. Schiavelli, P.E. Peterson J.Chem.Soc. 87, 2295 (1965)

6) K. Griessbaum, W. Naegele, G.G. Wanless, J.Amer.Chem.Soc. 87, 3151 (1965)

7) P.E. Peterson, J.E. Duddey, J.Amer.Chem.Soc. 88, 4990 (1966)

8) D.S. Noyce, M.A. Matesich, P.E. Peterson, J.Amer.Chem.Soc. 89, 6225 (1967)

9) D.S. Noyce, K.E. De Bruin, J.Amer.Chem.Soc. 90, 372 (1968)

10) R.C. Fahey, D.J. Lee, J.Amer.Chem.Soc. 90, 2124 (1968)

11) D.S. Noyce, M.D. Schiavelli, J.Amer.Chem.Soc. 90, 1020, 1023 (1968)

12) W. Drenth et. al. Rec. Trav. chim., Pays-Bas 79 1002 (1960)
80 797 (1961)
82 375 (1962)

13) C.A. Grob, J. Csapilla, G. Cseh, Helv. 47, 1590 (1964)

14) C.A. Grob, G. Cseh, Helv. 47, 194 (1964)

15) D.Y. Curtin, J.A. Kampmeier, B.R. O'Connor, J.Amer.Chem.Soc. 87, 863 (1965)

16) W.M. Jones, F.W. Miller, J.Amer.Chem.Soc. 89, 1960 (1967)

17) S.J. Huang, M.V. Lessard, J.Amer.Chem.Soc. 90, 2432 (1968)

18) M. Hanack, V. Vött, Tetrahedron Letters, 1968, 4617

19) G. Modena, U. Tonellato, Chem.Comm. 1968, 1676

20) L.L. Miller, D.A. Kaufmann, J.Amer.Chem.Soc. 90, 7282 (1968)

21) D. Bethell, V. Gold, " Carbonium Ions ", Academic Press London 1967, Kap. 7

22) S.A. Sherrod, R.G. Bergmann, J.Amer.Chem.Soc. 91, 2115 (1969)

23) M. Hanack, T. Bässler, J.Amer.Chem.Soc. 91, 2117 (1969)

24) P.J. Stang, R. Summerville, J.Amer.Chem.Soc. 91, 4600 (1969)

25) H. Wicki, Dissertation Basel

26) W.H. Carother, A.M. Collins, J.E. Kirby, J.Amer.Chem.Soc. 55, 786 (1933)

27) M. Fagerlund, D.R. Idler, J.Amer.Chem.Soc. 79, 6475 (1957)

28) M. Schlosser, K.F. Christmas, Liebigs Ann.Chem. 708,1 (1967)

29) J.C. Traynard, Bull.Soc.chim.France 1962, 19

30) B.W. Nash, D.A. Thomas, W.K. Warburton, T.D. Williams, J.Chem.Soc. 1965, 2983

31) M. Bertrand, J. Grimaldi, A. Cozzone, Bull.Soc.chim.France 1967, (8) 2723

32) H. Suhr, " Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der org. Chemie ", S. 145, Springer Verlag, 1965

33) E.B. Whipple, J.H. Goldstein, L. Mandell, J.Amer.Chem.Soc. 82, 3010 (1960)

34) I.A. Favorskaya, E.M. Aurinen, Y.P. Artsybasheva, Zhur.Obs.Khim. 28, 1785 (1958)

35) N.L. Drake, G.B. Cooke, Org.Synth. II, 406

36) H. Staudinger, W. Kreis, W. Schilt, Helv. 5, 743 (1922)

37) W.G. Young, S.L. Linden, J.Amer.Chem.Soc. 69, 2912 (1947)

38) L.E. Hinkel, E. Eyling, J.F. Dippy, T.H. Angel, J.Chem.Soc. 1931, 814

39) J. Colonge, K. Mostafavi, Bull.Soc.chim.France, 6, 343 (1939)

40) siehe z.B. J. Eggert, L. Hock, G. Schwab, " Lehrbuch der physikalischen Chemie ", S. 574 ff., S. Hirzel Verlag Stuttgart

41) W.E. Rosevear, J.Amer.Chem.Soc. 53, 1651 (1931)

42) C.A. Grob, F. Ostermayer, W. Raudenbusch, Helv. 45, 1672 (1962)

43) " Kleine Enzyklopaedie der Mathematik ", Pfalz Verlag Basel, 1967

44) A. Streitwieser jr., Chemical Reviews 56, 571 (1956)
" Solvolytic Displacement Reactions ", S. 7 ff., Mc. Graw-Hill Book Book Company, 1962

45) a) A.A. Frost, R.G. Pearson, " Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen ", Kap. 5, Verlag Chemie 1964
b) H. Pelzer, E. Wigner, Z.Phys.Chem. B 15, 445 (1932)

46) a) Condal-Bosch, Chem.Ed. 41, A 235 -A 259 (1964)
b) R. Kaiser, " Chromatographie in der Gasphase ", Bd. IV, S. 101, B.I. Hochschultaschenbuch 92/92a.

47) a) C.A. Grob, H.P. Fischer, H. Link, E. Renk, Helv. 46, 1190 (1963)
b) T. Shedlovsky, in A. Weissberger " Technique of Organic Chemistry ", Physical Methods, Vol. II, S. 1011, Interscience Publishers, Inc., 1946

48) A.I. Vogel, " Practical Organic Chemistry ", S. 167, 3. Aufl. Longmans, 1963

49) E. Grundwald, S. Winstein, J.Amer.Chem.Soc. 70, 846 (1948)

50) A.I. Vogel, " Practical Organic Chemistry ", S. 193, 3. Aufl. Longmans, 1963

51) D.H. Williams, I. Fleming, " Spectroscopic Methods in Organic Chemistry ", S. 13 ff., Mc.Graw-Hill Book Company, 1966

11. C U R R I C U L U M V I T A E

Am 11. April 1940 wurde ich, René Spaar, aus Basel als Sohn des Oskar Spaar, Chauffeur, und seiner Ehefrau Maria geborene Treier in Basel geboren. Dort besuchte ich 4 Jahre die Primar- und 4 Jahre die Realschule. Von 1956 bis 1959 absolvierte ich in der Firma Sandoz AG, Basel eine Laborantenlehre. Im Frühjahr 1960 trat ich in die Chemie-Abteilung des Technikum Winterthur ein, wo ich mein Studium im Jahre 1963 mit dem Erwerben des Diploms abschloss. Im Sommer-Semester 1963 begann ich als Hörer an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel mit dem Chemie-Studium. Gleichzeitig bereitete ich mich auf die Ergänzungs-Maturität vor, die ich im Frühjahr 1965 bestand.

Darauf immatrikulierte ich mich an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel. Nach dem Examen in den Nebenfächern Physikalische Chemie, Physik und Betriebswirtschaftslehre, begann ich im Frühjahr 1967 - unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. C.A. Grob - mit der vorliegenden Dissertation.

Während des Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Kurse folgender Herren Professoren und Dozenten:

H. Bally, G. Bombach, E. Bonjour, P. Buchner, M. Brenner,
P. Diehl, H. Erlenmeier, S. Fallab, C. Grob, W. Hill,
P. Huber, P. Leepin, W. Jenny, B. Prys, T. Reichstein,
P. Scherrer, P. Schiess, H. Seiler, Ch. Tamm, M. Thürkauf,
R. Wizinger, R. Zürcher.